Chemisches Zentralblatt.

1933 Band II.

Nr. 4.

26. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

B. L. Vanzetti, Über die Wirksamkeit der Methoden zur Trennung isotoper Elemente. Ni u. Co haben ein kaum verschiedenes Atomgewicht (58,69 u. 58,94). Murmann hat gezeigt (C. 1923. I. 1146), daß durch Diffusion in wss. NiCl₂-CoCl₂-Lsg. Ni u. Co in meßbarer Weise getrennt werden können. Der Vf. hat damals eine Trennung der Cl-Isotopen durch Diffusion von NaCl in wss. Lsg. versucht. Als Prüfstein für die Empfindlichkeit der Methode hat Vf. die Verss. mit Ni u. Co mit positivem Ergebnis wiederholt. Die Trennung der Cl-Isotopen gelang dagegen nicht, weil für die Trennung durch Diffusion, wie zu erwarten, nicht das Atomgewicht maßgebend ist. (Rend. Seminar. Fac. Sci. R. Univ. Cagliari 2. 9—14. 1932.)

Herbert Harmsen, Versuche zur Isotopentrennung nach dem von G. Hertz angegebenen Verfahren. Das für die Verss. zur Isotopentrennung angewandte Verf. benutzt die Diffusion des zu trennenden Isotopengemisches durch poröse Wände ins Vakuum, u. zwar strömt das Gas durch enge Tonrohre, an deren Außenseite das Vakuum durch Hg-Dampfstrahlpumpen aufrechterhalten wird. Bei diesem Verf. gibt jedes Trennungsglied an seinen rechten Nachbarn ein leichteres Gas ab als an seinen linken. Dadurch steigt die Konz. des schweren Isotops im linken Ende der ganzen Trennapparatur, u. entsprechend steigt die Konz. des leichten Isotops am rechten Ende. In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Messung des Trennfaktors eines einzelnen Gliedes angegeben u. auf die Prüfung einiger verschieden gebauter Trennungsglieder angewandt. Die auf Grund dieser Vorverss, gebaute neue Trennapparatur wird beschrieben. Da der mit einem einzelnen Trennungsglied bei der Isotopentrennung erreichte Trennfaktor zu klein ist, um genügend genau gemessen werden zu können, werden für die Unterss. eines einzelnen Trennungsgliedes NeHe-Gemische benutzt. Bei gleicher Zahl der Trennungsglieder wird im Falle der Ne-Isotopen ein etwa 5-mal größerer Trennungsgrad erhalten als bei der anfänglichen Apparatur. Bei einmaliger Anwendung des Verf. wird eine Änderung des Konz.-Verhältnisses der Ne-Isotopen 20 u. 22 um etwa den Faktor 40 erreicht. Durch mehrmalige Anwendung wird eine prakt. vollständige Trennung der Ne-Isotopen erzielt derart, daß jede der beiden Fraktionen nicht mehr als 1% des anderen Isotops enthält. (Z. Physik 82. 589-609. 23/5. 1933. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch.)

H. Lukanow und W. Schütze, Ein Massenspektrograph nach der Parabelmethode mit großer Linienschärfe. Vff. beschreiben eine Neukonstruktion eines Thomsonschen Massenspektrographen, bei welcher ein Metallentladungsrohr zur Erzeugung der Kanalstrahlen u. ein Kanal u. eine ebene Blende zur Ausblendung des Strahles verwendet werden. Das Auflösungsvermögen der Apparatur wird zu ½600 bestimmt. In den Ergebnissen mit positiven Ionen wird zuerst eine Parabelaufnahme von einem Rohedelgas angeführt. Das Gas enthält im wesentlichen He, Ne u. Ar, außerdem noch einige Prozent N. Die Linien 14, 15, 16, 17 u. 18 rühren von diesem beigemischten N her u. sind als N+, NH+, NH₂+, NH₃+, NH₄+ zu deuten. Die Linien 10 u. 11 sowie 20, 21 u. 22 sind die Linien der doppelt (10 u. 11) u. der einfach ionisierten Ne-Isotopen. Das Intensitätsverhältnis zwischen den Ne-Isotopen ist ungefähr Ne²0: Ne²2: Ne²¹ = 10: 1: 0,1. Die Linie 40 gehört zum einfach ionisierten Ar. Die Linie 12 u. die schwache Linie bei 13 sind dem C+ u. dem CH+ zuzuordnen. Die Linien 28 u. 29 gehören zum CO+ u. COH+, die Linie 44 zum CO₂+. Die Parabeln 20 = Ne²0+ u. 40 = Ar⁴0+ zeigen außerdem aus ihren Verlängerungen, daß auch dreifach positive Ne- u. Ar-Ionen im Kanalstrahl vorhanden sind. Es wird eine Aufnahme wiedergegeben, die mit KW-stoffen bei niedrigem Druck im Entladungsraum gewonnen wurde. Aus den fehlenden Verlängerungen geht hervor, daß die Intensität der doppelt ionisierten Teilchen kleiner ist als bei den Drucken, bei denen maximale Strahlenintensität herrscht. Es treten die Linien 12—20 u. 24—31 u. außerdem noch einige sehr schwache Linien 36, 40, 44 u. 56

auf. Jeder dieser Linien wird eine Deutung zugeordnet. Eine Aufnahme von durch Kathodenzerstäubung gereinigtem He wird mit durch Ionenbombardement sorgfältig ausgeheizten Elektroden erhalten. Es treten die Parabeln auf, die den m/e-Werten 1, 2, 4 u. 5 zuzuordnen sind. Hierbei gehört die Parabel 1 zum H-Atom. Die Parabel 2 erweist sich bei näherer Betrachtung als ein Dublett. Bei den positiven Ionen des H₂ liegen die Verhältnisse zum Nachweis des schweren Isotops insofern ungünstig, als die Molekülionen H₂¹⁺, H₃¹⁺ die Ionen des schwereren Isotops völlig verdecken. Somit beschränken sich die Verss. nur auf das seltene Ion H₂¹⁺ H²⁺. Vff. haben versucht, den schwereren H₂ mit Hilfe seiner negativen Ionen, die durch Umladung aus den positiven Teilehen entstehen, nachzuweisen. Aus einer Aufnahme des gewöhnlichen H₂ ist bei den negativen Ionen des H₂ ersichtlich, daß die dem Molekülion zuzuordnende Parabel fehlt. Auch bei Anwesenheit von Fremdgasen (untersucht wurden Beimischungen von He, Ne, Ar, O₂, N₂, Luft) sowie bei langen Belichtungen bis zu 7 Stdn. tritt die Parabel nicht auf. Dadurch bietet sich eine Methode, Molekülionen des leichteren Isotops des H₂ von Atomionen des schwereren Isotops zu unterscheiden. (Z. Physik 82. 610—19. 23/5. 1933. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochsch.) G. SCHMIDT.

M. Polanyi, Bemerkungen zu der elektrolytischen Isolierung des schwereren Wasserstoffisotops durch G. N. Lewis. Vf. bespricht die Ursachen, die für das Auftreten einer verschiedenen Überspannung bei den beiden Wasserstoffisotopen (vgl. C. 1933. I. 2905) vermutlich maßgebend sind u. diskutiert die Natur der Überspannung. Die Geschwindigkeit eines schweren Isotops bleibt hinter der des leichteren immer zurück, aber selbst in dem Fall der H-Isotopen wäre das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten nur 1: 1/2. Eine vollständige Trennung der beiden Isotopen kann durch diese Verschiedenheit der Geschwindigkeiten nicht erklärt werden. Wenn dagegen der "Tunneleffekt", also das Durchdringen der zu überwindenden Potentialschwelle in einer gewissen Höhe, berücksichtigt wird (vgl. C. 1933. I. 1892), ist die Trennung der beiden Isotopen auf Grund ihrer verschiedenen Überspannung sehr viel eher zu verstehen, denn der Tunneleffekt für ein H-Atom der M. 2 ist, selbst wenn die Berechnung von Wigner zugrunde gelegt wird, viel kleiner als der des gewöhnlichen H-Atoms. Im Anschluß an Volmer nimmt Vf. an, daß die Überspannung durch eine Energiebarriere verursacht wird, über die das Proton bei Abstreifung seiner Solvathülle zu schreiten hat, um an die Oberfläche der Elektrode zu gelangen. (Naturwiss. 21. 316-17. 28/4, 1933, Berlin.)

K. T. Bainbridge, Vergleich der Massen von He und H¹ mit einem Massenspektrographen. (Vgl. C. 1933. I. 3269.) Wegen der Schwierigkeit, reines He++ zu erhalten, erwies es sich als erforderlich, den bei der Entladung vorhandenen H₂-Anteil zu verringern. He wurde mit O₂ gemischt u. vor Eintritt in das Entladungsrohr wurde die Mischung über h. Ta-Drāhte u. darauf über Pd, das auf die Temp. der fl. Luft gehalten wurde, geleitet. Die erhaltenen Spektren wurden direkt mit einem GAERTNERschen Komparator ausgemessen. Die Trennung von He++-H₂¹+ wurde ebenfalls für sämtliche Spektren mit einem KOCH-GOOS-Mikrophotometer bestimmt. Die Ergebnisse der Trennung der He++-H₂¹+-Dubletts für 14 Spektren werden tabellar. angeführt. Das Verhältnis der M. von He zu der M. von H¹ ergibt sich zu 3,971 283 ± 0,000 042. Wird für He = 4,002 16 ± 0,000 13 auf der O¹⁶-Skala angenommen, so ergeben diese Messungen für die M. von H¹ = 1,007 775 ± 0,000 035. Dieser Wert steht in sehr guter Übereinstimmung mit der ASTONschen Angabe (1,0078). Anschließend wird eine Methode zur Best. der M. von H₂ durch Vergleich von HeH²+ mit C++ angeführt. (Physic. Rev. [2] 43. 103—05. 15/1. 1933. FRANKLIN Inst.)

Linus Pauling, Die Berechnung der Matrixelemente für Lewis-Elektronenstrukturen von Molekülen. (Vgl. C. 1933. I. 723.) Die Berechnung von Bindungsenergien mehratomiger Moll kann nach der Methode von SLATER (C. 1932. I. 1620) durchgeführtwerden, die sich auf Berechnung genäherter Eigenfunktionen u. die Säkulargleichung bezieht. Die weiterhin erforderlichen Koeff. der Austauschintegrale in den Matrixelementen können nach den Überlegungen von RUMER (vgl. C. 1933. I. 2353) mittels eines graph. Verf. gewonnen werden. (J. chem. Physics 1. 280—83. April 1933. California Inst. of Technology.)

Clarence E. Ireland, Quantenmechanik des Berylliumhydrids. In Fortführung der von Bartlett u. von Furry (vgl. C. 1931. II. 959. 1932. I. 2430. 1933. I. 3051) durchgeführten Valenzrechnungen an Li u. Be wird die Wechselwirkungsenergie des H. u. Be-Atoms berechnet. Die Heitler-London-Methode wird auf diejenigen Zu-

stände des BeH angewendet, die in ein H-Atom im Grundzustande u. ein Be-Atom in 1S -, 3P - u. 1P -Zuständen dissoziieren. Für das Be-Atom sind die Elektronenkonfigurationen $2 s \ 2 s \ u. \ 2 s \ 2 p$ vorausgesetzt. Es wird gezeigt, daß für Be in einem atomaren 1S -Zustand der resultierende $^2\Sigma$ -Zustand Abstoßung liefert. Für Be im atomaren 3P -Zustand liefern die 4H - u. $^4\Sigma$ -Zustände Abstoßung, der 2H - u. $^2\Sigma$ -Zustand Anziehung. Für Be im atomaren 1P -Zustände ergeben Mol.-Zustände 2H u. $^2\Sigma$ -Abstoßung. Wenn aber die Weehselwrkg. zwischen den Mol.-Zustände $^3\Sigma$ (3P + 2S) u. $^2\Sigma$ (1S + 2S) in Betracht gezogen wird, liefert der niedrigste $^2\Sigma$ -Zustand Anziehung. Für die Zustände mit Anziehung werden die Atomabstände u. Dissoziationsenergien berechnet u. mit den aus der Analyse der Bandenspektren erhaltenen Werten verglichen; es besteht annähernde, aber keine quantitative Übereinstimmung. (Physic. Rev. [2] 43. 329—36. 1/3. 1933. Univ. of Illinois.)

G. Allard, Über die Elektronenstruktur des Äthylenkohlenstoffs. Vf. wendet die Paulingsche Theorie der gerichteten Valenzen (vgl. C. 1931. II. 1809) auf die C—C-Doppelbindung an. Es wird vorausgesetzt, daß im 4-wertigen Atom nur s- u. p-Elektronen vorkommen. Bei einer möglichen Wellenfunktion sind die 4 Valenzen nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet. Bei einer anderen liegen 3 Valenzen in einer Ebene u. bilden einen Winkel von 120°, die vierte steht senkrecht zur Ebene. Vf. schlägt diese Wellenfunktion zur Deutung der Doppelbindung vor: eine der beiden Valenzen liegt in der Ebene, die andere steht senkrecht dazu. Nach dieser Auffassung ist die eine der beiden Bindungen außerordentlich schwach. Vf. weist darauf hin, daß dieselbe räumliche Anordnung der Valenzen bereits aus der Krystallstruktur des Hexamethylbenzols gefolgert worden war. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1500—1502. 15/5.

1933.)

LISENSCHITZ.

John William Cole Phillips und Stanley Augustus Mumford, Die Dimorphie einiger aliphatischer Verbindungen. 3. Mitt. Margarinsäureäthylester. (2. vgl. C. 1932. I. 3259.) Die durchscheinende, beim F. stabile α-Form des Margarinsäureäthylesters bildet eine lückenlose Reihe fester Lsgg. mit den α-Formen aller höheren u. niederen

bildet eine lückenlose Reihe fester Lsgg, mit den α-Formen aller höheren u. niederen Homologen. Der F. des genannten Esters gibt infolgedessen keinen Anhaltspunkt für die Reinheit, u. bei der Umkrystallisation wird nichts weiter erreicht, als daß die niederen Homologen in den Mutterlaugen, die höheren im Krystallisat angereichert werden. Im Gegensatz zum F. werden die Übergangstempp. $\alpha \longrightarrow \beta$ u. $\beta \longrightarrow \alpha$ des Margarinsäureesters durch Beimengung von Homologen herabgesetzt; am geeignetsten als Reinheitskriterium ist die Übergangstemp. $\beta \longrightarrow \alpha$ ("F. der opaken β -Form"). Der F. der reinen β-Form ist 20,6°, ihr Verflüssigungspunkt 17,2° u. der der α-Form 25,25°. Am Pentadecansaureathylester u. Nonadecansaureester, die aus Tetradecyl- u. Octadecylalkohol hergestellt werden, wurde dieselbe enantiotrope Dimorphie festgestellt wie beim Margarinsäureester. Die Abkühlungskurve eines Gemisches, das diese Ester in ihren α-Formen enthält, zeigt zwei Haltepunkte (C1 u. C2) im Gegensatz zu der nur einen Haltepunkt (C₂) enthaltenden Kurve des Margarinsäureesters. Vff. schließen daraus, daß die Umwandlung $\alpha \longrightarrow \beta$ bei letzterem über eine Zwischenform ("C₁") verläuft, die mit den C_1 -Modifikationen der anderen Ester feste Lsgg. bildet u. sie stabilisiert. — Tetradecylacetat u. Octadecylacetat existieren in zwei monotropen Modifikationen: a Verflüssigungspunkt 3,2 bzw. 30,3°, β Verflüssigungspunkt 13,7 bzw. 32,6°, β F. 13,85 bzw. 328°. Auch bei den entsprechenden freien Alkoholen kann wie beim Cetylalkohol Dimorphie betrachtet werden: bei 34,8 bzw. 53,5° tritt ein deutlicher Übergang der ziemlich durchscheinenden Krystalle in eine weiße opake Form ein, Verflüssigungspunkt 37,7 bzw. 57,95. — Am Nonadecansäureäthylester wurde die Verflüssigung der α-Form bei 35,7° beobachtet. Beim Abkühlen bildet sich reversibel die opake β-Form, Verflüssigungspunkt 25,6°, F. 28,9°. Beim Pentadecansäureester ist der α-Verflüssigungspunkt 11,95°; beim Abkühlen findet Umwandlung $\alpha \longrightarrow \beta$ bei 66° statt; der Übergang $\beta \longrightarrow \alpha$ liegt zu nahe am α -F., als daß er direkt beobachtbar wäre. Durch Extrapolation ergibt sich die Übergangstemp. zu 11,5°. Für Palmitin- u. Stearinsäureester wird der α -Verflüssigungspunkt zu 19,3 bzw. 30,8°, der β -F. zu 24,1 bzw. 33,5° angegeben. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 175—80. 15/2. 1933. Farley, Salisbury, WILH. ENGLAND.) BERGMANN.

Stanley Augustus Mumford und John William Cole Phillips, Die Dimorphie einiger aliphatischer Verbindungen. 4. Mitt. Die Äthylester. (3. vgl. vorst. Ref.) Die früher gemachte Beobachtung (2. Mitt.), daß die geradzahligen Glieder unter den aliphat. Äthylestern monotrope, die ungeradzahligen enantiotrope Dimorphie zeigen, gilt erst oberhalb von C₁₆ (Myristinsäureester). Unterhalb C₁₆ sind alle Ester monotrop

dimorph: die FF. der stabilen β -Formen alternieren, nicht aber die der metastabilen α -Formen, die nur in Gemischen mit höheren Homologen realisiert werden können. An einer größeren Zahl binärer Systeme von Estern zwischen C_{12} u. C_{21} (Decanbis Nonadecansäure) wurde die Regel festgestellt, daß die α -Formen eine lückenlose Reihe von festen Lsgg. bilden, deren Verflüssigungspunkte F_x aus denen der Komponenten

(F₁, F₂) sich mit der Gleichung errechnen lassen:

 $F_x=F_2-(F_2-F_1)\,x+0.016\,(F_2-F_1)^2\cdot x\,(1-x),$ wobei x der Molenbruch der niederen Komponente ist. Diese Gleichung gestattet andererseits die α-Verflüssigungspunkte der nicht darstellbaren α-Formen von Undecan-, Laurin-, Tridecan- u. Myristinsäureäthylester zu extrapolieren. Diese Werte u. die entsprechenden, direkt bestimmbaren bei höheren Estern liegen auf einer glatten Kurve, die die Kurve der β-FF. der ungeraden Ester kurz unter C₁₇ (Pentadecansäureäthylester) schneidet, die der geraden Ester oberhalb C,, (Eicosansäureäthylester). Bei noch höheren Gliedern der Äthylesterreihe ist eine alternierende Enantiotropie zu erwarten — die Verflüssigungspunkte werden auf der glatten α-Kurve liegen, die Übergangspunkte werden alternieren. - Vff. untersuchen weiter eingehend, ob noch eine dritte Modifikation ("C1"; vgl. vorst. Ref.) bei C17 bis C21 existiert, vor allem weil beim Undecansäureäthylester ja Trimorphie beobachtet worden ist. Letzterer gibt eine harte, halbdurchscheinende γ-Form beim Kühlen, die aber beim Reiben in die opake β-Form leicht übergeht (a-Form ist hier nur in Mischung mit der a-Form eines höheren Homologen zu erhalten, s. oben). Eine analoge Rk. $\gamma \longrightarrow \beta$ wurde auch bei Pelargonsäurcester u. Tridecansäurcester beobachtet. Diese Feststellungen erklären die divergierenden F.-Angaben der Literatur für Pelargonsäureäthylester (wohl auch für Heptansäureäthylester). Die y- u. die C1-Verflüssigungspunkte (letztere bei den höheren Estern) liegen auf einer glatten Kurve, die der β -F.-Kurve der ungeradzahligen Ester parallel ist, aber tiefer als sie verläuft. Es werden folgende Werte angegeben: Hexansäureäthylester β.F. -67,5°. - Heptansäureäthylester γ-Verflüssigungspunkt (VP.) -66,1°. -Octansäureäthylester \(\text{\$\text{F}\$.} \) F. \(-44.75^{\text{0}} \) (andere Angabe \(-43.1^{\text{0}} \)). \(- \text{Nonansäureäthylester} \) Cetansäureathylester β -F. -44,70° (andere Angabe -43,1°). — Nonansaureathylester β -F. -35° (andere Angabe -36,7°), γ -VP. -42° (andere Angabe -44,45°). — Decansäureäthylester β -F. -20,3° (β -VP. -19,9°). — Undecansäureäthylester α -VP. -27,8°. β -F. -15,0°. γ -VP. -20,5°. — Laurinsäureäthylester α -VP. -15,5°. β -F. -18° . γ -VP. -11° . — Tridecansäureäthylester α -VP. -4,8°. β -F. -0,8°. γ -VP. -3,5°. — Myristinsäureäthylester α -VP. +4,45°. β -F. 12,3°. — Pentadecansäureäthylester α -VP. 11,95°. β -F. 11,5°. γ -VP. ca. 7°. — Palmitinsäureester α -VP. 13,3—19,4. β -F. 24,1 bis 24,18. — Margarinsäureäthylester α -VP. 25,25°. β -F. 20,6°. γ -VP. 17,2°. — Stearinsäureäthylester α -VP. 30,8—30,9°. β -F. 33,4—33,5°. γ -VP. 22°. — Nonadecansäuresaureathylester α-VP. 35,5—35,7°. β-F. 28,9°. γ-VP. 25,6 (andere Angabe 24,5°). — Eicosansaureäthylester α-VP. 40,5°. β-F. 41,0°. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 14). 181—94. 15/2. 1933. Farley, Salisbury, Wilh. England.) Bergmann.

Edmund L. Lind und T. Fraser Young, Die Allotropie von flüssigem Nitrobenzol.

Die z. B. von Mazur u. Wolfke (C. 1932. II. 9) behauptete Allotropie des fl. Nitrobenzols wird an einem reinen Präparat (Kp. 211,4°, F. +5,5°) nachgeprüft (eingehender

Edmund L. Lind und T. Fraser Young, Die Allotropie von flüssigem Nitrobenzol. Die z. B. von Mazur u. Wolfke (C. 1932. II. 9) behauptete Allotropie des fl. Nitrobenzols wird an einem reinen Präparat (Kp. 211,4°, F. +5,5°) nachgeprüft (eingehender Literaturnachweis!). Bestimmt wird die D. zwischen 6,0 u. 20,0°, u. aus dem Tropfengewicht die Oberflächenspannung berechnet. D.1°, 1,2078, D.2°, 1,2015. Weder mit gewöhnlichem, noch etwas feuchtem, noch mit intensiv mit P₂O₃ getrocknetem Material wird eine Diskontinuität beobachtet. (J. chem. Physics 1. 266—69. April 1933. Chicago, Univ.)

W. Graff, Thermische Analyse des Systems Chlor-Bortrichlorid. Der F. des Cl₂ wird zu $-103\pm0.3^{\circ}$ bestimmt, derjenige des BCl₃ zu $-108.7\pm0.3^{\circ}$. Beide sind in fl. Zustand in allen Verhältnissen mischbar. Aus Mischungen mit $20-85^{\circ}/_{0}$ BCl₃ wird ein eutekt. Gemisch mit $65.5^{\circ}/_{0}$ BCl₃, F. $-135.4\pm0.3^{\circ}$, erhalten. Verbb. der Komponenten werden nicht festgestellt. (C. R. hebd. Séances Aead. Sci. 196. 1390—92. 8/5. 1933.)

Donat Langauer, Über das Sättigungsfeld für Kaliumchlorid und Natriumchlorid im quinquinären System der Meeressalze. II. (I. vgl. C. 1933. I. 3864.) Vf. bestimmt die Zus. von Lsgg. bei 90°, die an KCl u. NaCl gesätt. sind, u. daneben einen konstanten Geh. an MgCl₂ u. veränderlichen Geh. an MgSO₄ aufweisen u. umgekehrt; die Ergebnisse stehen mit den durch Interpolation gefundenen im Einklang. Ferner wird die Zus. der auf den drei Krystallisationswegen bei 83, 90 u. 100° liegenden Lsgg. ermittelt; die Konzz. an Na₂ u. H₂O liegen hierbei auf geraden Linien. Auf dem Krystallisationswege, der Mg: SO₄ = 1:1 entspricht, kann kein konstantes Verhältnis Mg: SO₄ er-

halten werden; der Grund hierfür konnte noch nicht aufgeklärt werden. Bei drei anderen Krystallisationswegen wird festgestellt, daß die Abweichungen der Na₂- u. H₂O-Konzz. von den Geraden um so größer sind, je höher der SO₄-Geh. der Lsg. ist. (Roezniki Chem. 13. 201—12. 1933. Lemberg, Techn. Hochsch., Inst. f. Salztechnol.) R. K. Mü.

M. Kagan und N. Kamyschan, Die Schmelzkurve der Salze KNO₃ + NaNO₂. Das Schmelzdiagramm des Systems KNO₃-NaNO₂ wurde aufgenommen u. der niedrigste F. von 140,9° bei der Zus. des Gemisches von 46 Mol-°/₀ KNO₃ u. 54 Mol-°/₀ NaNO₂ gefunden. Dieses Temp.-Minimum stellt jedoch keinen eutekt. Punkt im strengen Sinne des Wortes dar. Wahrscheinlich wird beim Erstarren der geschmolzenen Salze in der Nähe dieses Temp.-Minimums eine kontinuierliche Reihe von festen Lsgg. gebildet. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5. 347—48. 1932. Moskau, Karpow-Inst. f. Chem.) KLEVER.

K. Laybourn und W. M. Madgin, Liquidus- und Solidusstudien. III. Das ternäre System Ba(NO₃)₂—Ca(NO₃)₂—KNO₃. (Vgl. C. 1933. I. 175.) Vff. untersuchen das ternäre System Ca(NO₃)₂—Ba(NO₃)₂—KNO₃, da das binäre System Ca(NO₃)₂—Ba(NO₃)₂ zur Zers. neigt. Aus den Unterss. ergibt sich, daß Ca(NO₃)₂ u. Ba(NO₃)₂ eine kontinuierliche Reihe von festen Lsgg. bilden. (J. chem. Soc. London 1933. 236—40. März. Univ. of Durham, Armstrong Coll. Newcastle upon Tyne.)

ASCHERMANN.

A. Sieverts und W. Petzold, Binare Systeme: Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems und Wasser. II. Be $(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ und $Cd(NO_3)_3 \cdot H_2O$. (I. vgl. C. 1932. II. 651.) Fortsetzung der Unterss. über die Nitrate von Metallen der 2. Gruppe des period. Systems u. W. — 1. Be $(NO_3)_2 \cdot H_2O$. Unterhalb —60° sehr zähe Lsgg., ein kryohydrat. Punkt wurde nicht beobachtet, er dürfte unterhalb —90° liegen. Das Tetrahydrat ist infolge seiner leichten Zersetzbarkeit bei Temp.-Erhöhung schlecht zu entwässern. Ein niederes Hydrat von nicht genau bekanntem W.-Geh. bildet mit dem 4-Hydrat ein Eutektikum bei 48-50°. - 2. Zn(NO₃)₂-H₂O. Kryohydrat. Temp. —32°. Das Kryohydrat besteht aus Eis u. Enneahydrat. Aus Lsgg. ist Enneahydrat als feines Krystallpulver, das große Ähnlichkeit mit Mg(NO3)2-Enneahydrat zeigt, gewinnbar. Bei -17,6° wandelt sich der Enneahydratbodenkörper in Hexahydrat um; letzteres krystallisiert aus allen Lsgg. bei Zimmertemp., schmilzt kongruent bei +36,4° u. bildet bei 35,8° ein Eutektikum mit dem Tetrahydrat, kongruenter F. 45,5°. Tetrahydrat u. Dihydrat Eutektikum bei 36,7-37,0°. F. des Dihydrats bei 54,1-54,2°, kongruent. Das Monohydrat bildet mit dem Dihydrat ebenfalls ein Eutektikum bei 51,7-51,8°. Trihydrat u. wasserfreies Salz konnte nicht beobachtet werden. Metastabile Gleichgewichte des Zn(NO₃)₂-Hexahydrat liegen wie beim Mg(NO₃)₂ vor. — 3. Cd(NO₃)₂·H₂O. — Kryohydrat. Punkt bei —16°. Haltbarkeit metastabiler Gleichgewichte mit Eis außerordentlich groß. Erst bei Unterkühlung bis —32° gelingt es, Cd(NO₃)₂-Enneahydrat abzuscheiden. Enneahydrat ist im Gleichgewicht mit Lsg. bis 3,5° beständig. F. des Enneahydrats inkongruent bei 3,5°, des Tetrahydrats kongruent bei 59,5°, des Dihydrats inkongruent bei 56,8°. Ein Eutektikum wird gebildet von Tetrahydrat mit Dihydrat bei 48,7°. Oberhalb 56,8° befinden sich die Lsgg. im Gleichgewicht mit wasserfreiem Salz. Dieses selbst kann infolge hoher Viscosität aus Lsgg. nicht rein gewonnen werden. Wenn beim Abbau die Wassermenge geringer wird, als dem Tetrahydrat entspricht, stellen sich metastabile Gleichgewichte ein, die aus fester Phase, Lsg. u. Dampf, oder aus zwei festen Phasen u. Dampf bestehen. (Z. anorg. allg. Chem. 212. 49—60. 13/5. 1933. Jena, Chem. Inst. d. Univ.) E. HOFFMANN.

W. Seith und A. Keil, Die Selbstdiffusion im festen Blei. II. (I. vgl. C. 1932. II. 3145.) Mit Hilfe von radioakt. Indicatoren wird die Diffusion von Pb-Atomen in festem Pb (in Pb-Einkrystallen u. in polykrystallinem Pb) zwischen den Tempp. 106 u. 3240 untersucht. Eine Darst.-Weise für Pb-Einkrystalle wird angegeben. Für die genannten Tempp. sind die Werte der Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten 1,45 × 10⁻¹¹ qcm/Tag u. 4,78 × 10⁻⁵ qcm/Tag. Die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit ist von der Struktur des Pb unabhängig. Die Temp.-Abhängigkeit wird nach der Gleichung $D = 5,76 \times 10^{5} \cdot e^{-14025/T}$ (D =Diffusionskoeff., T =absol. Temp. ermittelt), woraus sich die Auflockerungswärme des Pb-Gitters zu 27 870 cal berechnet. (Z. Metallkunde 25. 104—06. Mai 1933. Freiburg i. Br.)

Christian Specht, Diffusion in Metallen. Zusammenstellung neuerer Forschungsergebnisse. (Metallbörse 23. 447. 509—10. 542. 29/4. 1933.) GOLDBACH.

U. Dehlinger, Gesetzmäßigkeiten bei Umwandlung im festen Zustand der Metalle. (Vgl. C. 1933. 1. 892.) Umwandlungen der Metalle im festen Zustande (Anlassen, Härten, Rekrystallisation), ob sie mit einer Ausscheidung verbunden sind oder nicht, beruhen auf Gitteränderungen. Dies kann grundsätzlich auf zwei Arten vor sich gehen: 1. Als zweiphasige Rk. oder Wachstumsrk.: Atome lösen sich vollständig aus dem ursprünglichen Gitter ab u. bauen ein neues Gitter unabhängig davon auf. 2. Als stetige oder einphasige Rk.: Die Atome verbleiben im Gitterverband. Dieser erfährt als Ganzes eine Verschiebung, es tritt Gleitung auf. Durch Röntgenaufnahmen vor, während u. nach der Behandlung kann bewiesen werden, daß fast alle Metallumwandlungen im festen Zustande der zweiten Art angehören, z. B. Austenit-Ferrit, kub. Au·Cu· in tetragonales usw. Neben der gleichmiäßigen Gitterformänderung der stetigen Umwandlungen kann noch ein Platzwechsel einzelner Atome auftreten. Regellose Anordnung geht in regelmäßige über. Der Platzwechsel tritt häufig jedoch erst nach der Gitterformänderung ein (Härtung). (Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 12. 207—10. 14/4. 1933. Stuttgart, Röntgenlabor. d. T. H.)

E. Hoffmann.

J. Arvid Hedvall, R. Hedin und E. Andersson, Zur Frage der "Umwandlungspunkte" von Wismut und Kupfer. Die Rk.-Fähigkeit fester Körper wird bei wirklichen Umwandlungen oder sonstigen Umlagerungserscheinungen der Gitter bedeutend vermehrt. Diese von Hedvall aufgestellte Regel behält, wie Vff. beweisen, ihre Gültigkeit auch bei Änderungen in der Sekundärstruktur eines Stoffes. Dilatationsverss. ergeben "Umwandlungspunkte" für Bi zu 74,5 bzw. 75,1°, für Cu bei 68,2 bzw. 71,0°, bei steigenden bzw. fallenden Vers.-Tempp. In bester Übereinstimmung mit der zitierten Regel steht, daß Bi mit HNO3 oder mit Jodlsg. u. Cu mit HNO3 eine starke Steigerung der Rk.-Intensität gerade bei denjenigen Tempp. erfahren, die nach den Dilatationsverss. der "Umwandlung" entsprechen. Wie das Auftreten der Maxima zeigt, verlaufen die Strukturänderungen reversibel. Es ist wahrscheinlich, daß der Prozeß in Zusammenhang mit plötzlich auftretenden Änderungen in der von Zwicky angenommenen "Mosaikstruktur" besteht. Die die "Block- oder Mosaikstruktur" bedingende period. Gitterkontraktion müßte dann temperaturabhängig sein, was an u. für sich wahrscheinlich ist. (Z. anorg. allg. Chem. 212. 84—90. 13/5. 1933. Göteborg, Chalmer's T. H., Chem. Labor. III.)

K. Sennewald, Über den Zerfall des Ozons in wässeriger Lösung. Geschwindigkeit u. Rk.-Ordnung der Ozonzers. in wss. Lsg. werden bei 0° in Abhängigkeit vom phu. vom Salzgeh. der Lsg. bestimmt. Der Özonverfall verläuft — unabhängig vom phu. vom Salzgeh. der Lsg. — nach einer Rk. 2. Ordnung. Die Größe der Geschwindigkeitskonstante K_2 läßt sich aufteilen nach $K_2 = K_2' + K_2''$. K_2' hängt ab vom phu der Lsg. entsprechend log $K_2' = (p_H - 4) \cdot 0.36$. K_2'' hängt ab vor der Ionenaktivität Ader Lsg. entsprechend etwa $K_2'' = 140$ A. Der mögliche Zerfallsmechanismus wird auf Grund dieser Ergebnisse besprochen. Eine spezif. katalyt. Wrkg. hat Borat in alkal. Lsg. Experimentelle Einzelheiten s. Original. (Z. physik. Chem. Abt. A 164. 305—17. 1933. Clausthal, Chem. Inst. d. Bergakad.)

W. P. Jorissen und A. A. van der Dussen, Reaktionsgebiete. XXIV. Über Explosionsgebiete von Gasgemischen, in denen statt Sauerstoff eine Sauerstoffverbindung verwendet wird. Stickoxydul als Sauerstofflieferer, III. Die Explosionsgebiete CH₄·N₂O-Ar und CH₄·(N₂ + ½ O₂)·Ar. (XXIII. vgl. C. 1933. I. 3408; II. vgl. POSTHUMUS, C. 1930. II. 1048.) Die Explosionsgrenzen eines Gemisches von CH₄ u. N₂O werden bei 2,2 u. 36,6% CH₄ gefunden, diejenigen eines Gemisches von CH₄ u. (N₂ + ½ O₂) bei 4,3 u. 22,9% CH₄. Durch Ar-Zusatz werden die Explosionsgrenzen verengert, in Ggw. von 66% Ar im ersteren Falle, von 60% Ar im letzteren Falle findet bei keiner Zus. der Gasgemische noch Explosion statt. Die unteren Explosionsgrenzen werden durch den Ar-Zusatz kaum beeinflußt. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas [4] 52 (14). 327—32. 15/4. 1933. Leiden, Univ., Lab. f. anorg. u. physik. Chemie.) R. K. MÜLLER.

Henri Muraour, Über die Theorie der Explosionsreaktionen. Zu einer neuen Arbeit von S. Roginsky. (Vgl. C. 1933. I. 578.) Vf. diskutiert ausführlich die Arbeit von Roginsky (C.1932. II. 3664). Die Gleichung von Arrhenius ist nur dann anwendbar, wenn die Temp.-Erhöhung nur eine Rk.-Beschleunigung u. nicht gleichzeitig eine Änderung der Rk.-Gleichung bewirkt, was bei der Mehrzahl der Sprengstoffen nicht zutrifft. Die Wrkg. von Katalysatoren ist nur in Ausnahmefällen bei Sprengstoffen sichergestellt. Wenngleich die Kettenrkk. bei Initialsprengstoffen eine Rolle spielen, so scheint bei der eigentlichen Explosionswelle die Existenz von Rk.-Ketten sehr zweifelhaft. Zusammen mit Michel Levy untersuchte Vf. die Wrkg. ultravioletter Strahlen, mit Medard die Wrkg. von Röntgenstrahlen u. mit P. Auger den Einfluß von Poα-Strahlen auf Jodstickstoff, die Ergebnisse waren negativ. J. J. Trillat u. Auger untersuchten ferner mit negativem Erfolg den Einfluß von Elektronen u.

α-Strahlen auf verschiedene Sprengstoffe. (Chim. et Ind. 29. 507-14. März 1933.)
P. L. GÜNTHER.

K. S. Gururaja Doss, Eine Bemerkung über die untere kritische Druckgrenze bei Explosionen. SSEMENOW hatte (vgl. C. 1928. I. 2786) zwei verschiedene Theorien darüber aufgestellt, wie sich der untere krit. Explosionsdruck mit der Temp. verschiebt. In der ersten Theorie ist ein Fehler unterlaufen, der richtig gestellt wird: Der untere krit. Explosionsdruck ist von der Temp. unabhängig, was auch aus der zweiten Theorie folgt. (J. Indian chem. Soc. 10. 57—59. Jan. 1933. Bangalore, Centr. Coll., Departm. of Chem.)

W. A. ROTH.

Hartmut Kallmann und W. Schränkler, Über die Zündung von Sprengstoffen durch Ionen- und Elektronenstoβ. Verschiedene Sprengstoffe (TNT, Knallquecksilber, Nitrocellulose) lassen sich in gutem Vakuum durch Elektronenströme von 10 kV u. 1 mAmp, nicht zur Explosion bringen; bei schlechtem Vakuum erfolgt Explosion, anscheinend durch den Stoß schwerer Ionen. Vff. untersuchen nun den Einfluß von Ionenströmen auf die Sprengstoffe. Fast alle lassen sich durch Ionenströme zur Explosion bringen. Reproduzierbare Ergebnisse werden erhalten, wenn der Sprengstoff leicht negativ aufgeladen ist. Zu jeder Spannung gehört eine bestimmte Stromstärke, die nicht unterschritten werden darf, damit Explosion eintritt. Die Verss. werden angestellt mit H2, Ar u. Hg. Je schwerer das Ion ist, um so geringer sind die zur Erzielung der Explosion notwendigen Spannungen u. Ströme. Einfluß hat auch die Dicke der Sprengstoffschicht; je dicker die Schicht ist, um so größer ist bei bestimmter Spannung die Mindeststromstärke. - Die Mindeststromstärke ist bei bestimmter Spannung um so niedriger, je leichter der Sprengstoff unter dem Fallhammer zur Explosion kommt. Doch sind die Unterschiede in den Mindeststromstärken geringer als in den Fallhöhen; z. B. ist die Fallhöhe bei Knallquecksilber 2 cm, bei TNT 60 cm, die Stromstärken unterscheiden sich nur durch einen Faktor ~2. — Man wird vermuten, daß die Explosion des Sprengstoffes nur von einer Mindestspannung der Ionen bewirkt wird. Offenbar liegt diese Einsatzspannung bei viel niedrigeren Werten, als Vff. verwendeten. - Mit steigender Spannung nimmt die zur Explosionsanregung erforderliche Energie ab. — Vff. deuten das Ergebnis, daß der Explosionseinsatz bei schweren Ionen leicht erfolgt, so, daß zur Erregung der Explosion eine Anregung von Kernschwingungen des Sprengstoffmol. erforderlich ist. (Naturwiss. 21. 379-82. 26/5. 1933. Berlin-Dahlem, KWI. für physikal. u. Elektro-Chemie.)

F. E. Harvey, Die thermische Zersetzung von Bariumazidkrystallen. BaNg zers. sich bei Tempp. zwischen 100 u. 130° mit meßbarer Geschwindigkeit unter Bldg. von Ba u. N2. Ähnlich wie bei Knallquecksilber (vgl. GARNER u. HAILES, C. 1933. I. 3042) folgt einer Induktionsperiode, deren Länge mit zunehmender Temp. abnimmt, eine Beschleunigung der Rk., für die log $(d p/d t - d p_0/d t) = k_1 t + \text{const. gilt, u. schließ-}$ lich wird die Rk. von 1. Ordnung. Aus der nahezu linearen Druckzunahme während der Induktionsperiode wird der Wert $d p_0/d t$ in der Exponentialgleichung gewonnen; diese gilt während etwa $^{1}/_{10}$ der gesamten Zers. Für die letzten $^{2}/_{10}$ gilt: $K_{2}=(1/t)$. $\log [p_k/(p_k-p_t)]$. — Teilweise zersetzte Krystalle zeigen u. Mk. Zers.-Zentren aus metall. Ba von unregelmäßiger Gestalt. Auf der Oberfläche sind die Zentren in Haufen von einer nicht durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz bestimmten Weise verteilt. Die Zahl der Zentren im Einheitsvol. ist innerhalb des Krystalls nicht so groß wie an der Oberfläche; auch sind im Innern die Zentren kleiner als an der Oberfläche. Die Beschleunigung der Rk. kann in Verb. gesetzt werden mit der Zunahme der Grenzfläche zwischen Ba-Keimen u. BaN₆. Diese Annahme führt zu keiner Übereinstimmung mit den Vers.-Ergebnissen. Diese könnten durch einen Kettenmechanismus gedeutet worden, nach dem die Rk. sich durch die ganze M. des festen Körpers vermittels räumlich verzweigter Ketten ausbreitet (vgl. l. c.). Doch steht dieser Erklärung die Beobachtung entgegen, daß substantielle Keime gebildet werden. Aus der Unters. der Einw. von β - u. γ -Strahlung auf BaN $_8$ erhofft Vf. Klärung des Mechanismus (vgl. GARNER u. Moon, C. 1933. II. 11). — Aus der Temp. Abhängigkeit von k_1 u. k_2 berechnet sich das krit. Inkrement zu 21,1 bzw. 27 kcal. (Trans. Faraday Soc. 29. 653—58. Mai 1933. Bristol, Univ., Dept. of Physical Chem.)

D. M. Newitt und A. M. Bloch, Die langsame Verbrennung von Athan bei hohen Drucken. In gleicher Weise wie früher bei CH₄ (vgl. C. 1932. I. 2539) untersuchen Vff. nun die langsame Oxydation von C₂H₆ bei Drucken bis zu 100 At., um den von der Hydroxyltheorie der Oxydation als Zwischenprod. geforderten A. nachzuweisen. Die Rk.-Prodd. werden qualitativ u. quantitativ auf A., CH₃OH, Aldehyde u. Säuren

geprüft; Peroxyde u. Glyoxal waren in keinem Fall nachzuweisen. — Das Verh. der Äthan-O₂-85—90: 15—10-Gemische bei der Oxydation entspricht dem der CH₄-O₂-Gemische (l. c.). Bei 100 At. werden 60—70°/₀ des Äthan-C in den kondensierbaren u. W.-löslichen Prodd. wiedergefunden. A. u. (oder) CH₃COOH sind die Haupt-Zwischenprodd., die gefaßt werden konnten; daneben größere Mengen CH₃OH, CH₃CHO u. W. u. kleinere Mengen HCHO u. HCOOH. Höhere Drucke begünstigen die Bldg. von A., CH₃COOH u. CH₃CHO, bei deren Bldg. keine C-C-Bindung gelöst zu werden braucht; umgekehrt begünstigen niedrige Drucke die Lsg. der C-C-Bindung u. damit die Bldg. von CH₃OH, HCHO u. HCOOH. — In einem Vers. werden von dem C des verbrannten C₂H₆ 36,5°/₀ als A., 20°/₀ als CH₃OH, 8°/₀ als CH₂CHO, 6,5°/₀ als CH₃COOH wiedergefunden, daneben HCHO u. HCOOH, ferner H₂O, CO u. CO₂. Die Oxydation des C₂H₆ verläuft nach der Hydroxyltheorie in 6 Stufen:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \to \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2}\text{OH} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2}\text{OH} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{2}\text{OH} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{H}_{2}\text{O} + \text{CH}_{2}\text{CHO} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{H}_{2}\text{C} - \text{CO} \to \text{H}_{2}\text{C} - \text{CO} = \text{CO} + \text{H}_{2}\text{O} + \text{H}_{2}\text{C} \\ \text{CH}_{3}\text{COOH} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CO} + \text{CH}_{3}\text{OH} \to \text{CH}_{2}\text{(OH)}_{3} \end{array} = \begin{array}{c} \text{H}_{2}\text{O} + \text{H}_{2}\text{C} \to \text{CH}_{2} \\ \text{H}_{2}\text{O} \to \text{CH}_{2} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_{2}\text{OH} \to \text{CH}_{2} \to \text{CH}_{2} \end{array} \to \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{H}_{2}\text{OH} \to \text{CH}_{2} \to \text{CH}_{2}$$

Jede der 6 Stufen ist durch 1 oder mehr der isolierten Prodd. bestätigt, so daß der Beweis für den Rk.-Mechanismus nach der Hydroxyltheorie vollständig ist. — Nur wenn Entflammung eingetreten war, war H₂ u. C frei geworden; meist entsteht durch therm. Zers. von CH₃CHO etwas CH₄. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A 140. 426—39. 3/5. 1933.)

L.-S. Mathieu-Lévy, Katalytische Oxydation von Kohlenoxyd. Veränderung des Katalysators. Die Wirksamkeit der hergestellten Katalysatoren fällt in der Reihe: MnO₂ mit adsorbiertem Mn^{II}, mit adsorbiertem Fe, reines MnO₂; letzteres altert dagegen am langsamsten. Die Aktivität des Katalysators wird durch Erhitzen in oxydierender Atmosphäre erhöht; während der Katalyse erleidet der Katalysator eine Red. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 196. 1319—21. 1/5. 1933.)

GÜNTIER.

Franz Meinrad Kuen, Über die Oxydation organischer Verbindungen an der Oberfläche von Fullererde. In Ggw. von 0,5 g Fullererde nehmen 10 ccm 1% ig. Fructoselsg. bei neutraler Rk. u. Körpertemp. in 8 Stdn. ca. 136 cmm O2 auf. Die Fructose wird hierbei nicht meßbar adsorbiert, was als Grund für die geringe Oxydationsgeschwindigkeit u. für teilweise Unempfindlichkeit gegen Narkotica angeschen wird (Äthylurethan ist unwirksam, Phenylurethan hemmt die Rk. um 20%, ähnlich verhalten sich Guanidin u. Dekamethylendiguanidin). Mit HCl zu nur 6,5% von ihrem Fe-Geh. (5%) befreite Fullererde zeigt sich als unwirksam für die O2-Übertragung, die demnach an das säurelösliche Fe gebunden erscheint. Mit ¼0-molar Pyrophosphat wird die Oxydation um ca. 25% gehemmt. HCN u. Citrat reagieren selbst mit der Fullererde. Oxydiert werden an Fullererde ferner: Hexosephosphorsäuren, Glucosamin, sehr rasch Dicarbonsäuren, Brenztraubensäure, Dioxyaceton, \$\textit{\epsilon}\$-Oxybuttersäure; langsam verbrennt A.; nicht oxydiert werden: Glucose, Galaktose, Arabinose, Saccharose u. Leucin. (Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. 1933. 98—99. Wien, Univ., Physiol. Inst.)

G. A. Rasuwajew und M. M. Koton, Katalytischer Zerfall metallorganischer Verbindungen. Es ist anzunehmen, daß die früher beobachtete Autokatalyse der Ausscheidung von Hg aus Diphenyl-Hg (vgl. C. 1932. I. 2826) auf einer katalyt. Wrkg. des entstandenen Hg beruht. Vff. untersuchen nun den katalyt. Einfluß einiger Metalle auf die Zers. von Diphenyl-Hg u. Dibenzyl-Hg bei Tempp. zwischen 200 bis 25° (bei Diphenyl-Hg) u. zwischen 75 u. 25° (bei Dibenzyl-Hg, das sich bereits beim Schmelzen zu zersetzen beginnt). Die Metalle können nach der Stärke ihrer Wrkg. in folgende Reihen geordnet werden:

Diphenyl·Hg Pd > Pt > Ag > Au > Co > Cu > Fe > NiDibenzyl·Hg Pd > Pt > Ag > Au > Cu > Ni > Fe > Co.

Die wirksamsten Katalysatoren Pd u. Pt rufen bereits bei n. Temp. Zers. hervor. Die Rk. erfolgt nach: $R_2Hg \longrightarrow R \cdot R + Hg$ (I). Unter H_2 ·Druck findet — nur bei Diphenyl-Hg — auch die Rk. R_2 Hg + $H_2 \rightarrow 2$ RH + Hg (II) statt. Bei Ggw. von H_2 steigt die Wrkg. einiger Katalysatoren stark an, besonders bei Ni. Die Zers. von Diphenyl-Hg bei Abwesenheit von Katalysatoren u. Ggw. von H₂ erfolgt nach II, in Ggw. von Katalysatoren können beide Rkk. beobachtet werden. Ni, Fe u. CO dirigieren fast ausschließlich nach II, Pd ausschließlich nach I. Die Reihenfolge der Wirksamkeit der Metalle bei Ggw. von H2 ist:

> Diphenyl-Hg Pd > Pt > Ni > Ag > Au > Co > Cu > Fe Dibenzyl-Hg Pd > Pt > Ni > Au > Ag > Fe > Co > Cu.

Daß Tetraphenylblei bei Ggw. von H2 u. Ni Diphenyl liefert (vgl. ZARTMAN u. ADKINS, C. 1932. II. 2817), ist nur bei ungenügendem H2-Zutritt richtig; bei Anwendung einer großen Ni-Menge erfolgt die Zers. glatt unter Bldg. von Bzl. Es kann daher wohl angenommen werden, daß die metallorgan. Verbb. in Metall u. Radikal zerfallen. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 854-58, 7/6, 1933, Leningrad, Akademie der Wiss., Chem.

Leonard B. Loeb and Arthur S. Adams, The development of physical thought. New York:
Wiley 1933. (648 S.) 8°. \$ 3.75.

Emil Warburg, Lehrbuch der Experimentalphysik für Studierende. 23. u. 24., verb. Aufl.

Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1933. XIX. 484 S.) gr. 8°. Lw. M. 12.—.

Der Chemie-Ingenieur. Ein Handb. d. physik. Arbeitsmethoden in chem. u. verwandten Industriebetrieben. Hrsg. von Arnold Eucken u. Max Jakob. Bd. 1. Physik. Arbeitsprozesse d. Betriebes. Tl. 3. Leipzig: Akad. Verlagsges. 1933. gr. 8°.

1. 3. Thermisch-mechan. Materialtrenng. Hrsg. von A. Eucken. Bearb. von Siegmund Erk, Emil Kirschbaum u. a. (X, 327 S.) M. 30.—. Lw. M. 31.50.

A. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

- K. C. Kar und K. K. Mukherjee, Die wellenstatistische Theorie des spinnenden Elektrons. Vff. geben eine Ableitung der Energieaufspaltung durch den Elektronenspin. (Current Sci. 1. 309-10. April 1933. Calcutta, Presidence College, Phys. Res. Labor.) EISENSCHITZ.
- J. P. Vinti und P. M. Morse, Atomare Wellenfunktionen mit variablem Maßstabe. Bei der Berechnung atomarer Terme benötigt man Wellenfunktionen, die ein vollständiges Orthogonalsystem bilden u. die genauer sind als die wasserstoffähnlichen Funktionen. Vff. geben solche Funktionen an, nämlich wasserstoffähnliche Funktionen einer Funktion des Radius; diese Funktion wird als eine vom Radius abhängige Kernladung angesetzt, die für kleinen Radius gegen Ze, für großen Radius gegen e konvergiert. Der angegebene Ansatz ermöglicht eine einfache Auswertung der bei Energieberechnungen auftretenden Integrale. Die Funktionen sind zwar nicht so genau wie die analyt. Formulierungen der HARTREE-Funktionen, bilden aber ein vollständiges Orthogonalsystem u. können bei Störungsrechnung Verwendung finden. Als Änwendungsbeispiel wird das He-Atom behandelt. (Physic. Rov. [2] 43. 337-40. 1/3. 1933. Massachusetts Inst. of Technology.) EISENSCHITZ.
- E. C. Pollard, Die Höhen der Kernpotentialschwellen. (Vgl. C. 1933. 1. 375. 3676.) Die experimentellen Arbeiten über die künstliche Zertrümmerung der leichten Kerne u. die Kernstreuung der α-Teilehen ermöglichen eine Schätzung der Höhen der Potentialberge, die diese Kerne umgeben. Zusammenfassend werden die Methoden zur Best. der Kernpotentialschwellen besprochen: 1. Methode der kleinsten Energie. Die Reichweite des α-Teilchens kleinster Geschwindigkeit, das in den Kern eindringen u. eine Protonen- u. eine Quantenstrahlung hervorrufen kann, entspricht der Höhe der Kernpotentialschwelle. 2. Streuverss. Die anomale Streuung von α-Teilchen, die sich stark dem Kern nähern, gibt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der a-Teilchen in den Kern. Aus dem abgeschätzten Radius kann das kleinste Potential, für welches ein Eindringen des α-Teilehens stattfindet, abgeleitet werden. Dieses entspricht der nach der Methode der kleinsten Energie gefundenen Höhe des Potentialberges. Werden die so gefundenen Höhen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl aufgetragen, so wird eine gerade Linie erhalten. Gilt diese Proportionalität auch außerhalb des untersuchten Gebietes, so muß geschlossen werden, daß die Erzeugung der Protonen aus P u. K bei Beschießung mit Po-α-Teilchen bzw. RaC-α-Teilchen auf einem Resonanzeffekt mit einem virtuellen α-Teilchenniveau beruht, da die α-Teilchen sonst nicht genügend

Energie besitzen, um die Potentialschwelle zu überschreiten. (Nature, London 131. 97. 21/1, 1933. Univ. of Leeds.)

G. SCHMIDT.

F. Paneth und P. L. Günther, Der chemische Nachweis künstlicher Element-verwandlungen. Die Arbeit der Vff. beschäftigt sich mit dem Versuch, die bei der künstlichen Elementverwandlung entstehenden Stoffe nach chem. Verff. nachzuweisen. Die physikal. Methoden, Elementverwandlungen zu erkennen, haben zur Voraussetzung, daß die entstehenden Atome mit einer gewissen minimalen Energie ausgeschleudert werden; Prozesse, die mit geringer Energie verlaufen, bleiben unbekannt, selbst wenn sie quantitativ vielleicht bedeutender sind als die bisher festgestellten Fälle der Atomzertrümmerung. Es wird die Frage diskutiert, ob die bereits bekannten künstlichen Elementverwandlungen es ermöglichen, genügend große Stoffmengen für den chem. Nachweis der neuen Prodd. zu liefern. Vff. beschränken sich bei ihrer Arbeit auf den Nachweis von H2, He u. Ne. Die Grenze der prakt. Nachweisbarkeit für He unter günstigsten Bedingungen liegt in der Größenordnung von 10^{-10} ccm. Da $\rm H_2$ u. Ne geringere Anregungsspannungen besitzen als He, lassen sich diese beiden Gase noch als minimale Beimengungen im He spektroskop, wahrnehmen; so sind z. B. im He noch 10⁻³ % H₂ erkennbar. Die von den Vff. angestellten Verss., die H₂-Entstehung bei der Atomzertrümmerung durch a-Teilchen spektroskop, zu erfassen, sind erfolglos geblieben, Die Verhältnisse zum Nachweis von Ne in He liegen bedeutend günstiger als im vorhergehenden Falle. Hier läßt sich der Einfluß der Glaswände u. auch die Gefahr einer Täuschung durch das Eindringen von Ne aus der Luft ausschalten. Vff. finden, daß sich sicher noch 2·10-30/0 Ne im He erkennen läßt. Es wird daher die Möglichkeit gegeben, zu prüfen, ob bei der Beschießung eines Stoffes mit α-Teilchen Ne in größerer Menge als 1 Atom auf 100000 α-Teilchen entsteht. Bisher sind nur negative Resultate erhalten worden. Auch die Verss. der Beschießung von Fluoriden mit a-Strahlen gaben noch keine eindeutigen positiven Effekte. Die Aussichten für einen spektroskop. Nachweis bei der He-Entstehung als Folge der Beschießung von Li u. Be usw. mit Protonen nach dem Verf. von Cockcroft u. Walton werden als sehr günstig bezeichnet. Die zur Anwendung der hier benutzten Methode erforderlichen Mengen von 1010 bis 1011 Atomen He müssen sich in brauchbaren Zeiten bilden, wenn ein stärkerer Protonenstrom angewendet wird. Außerdem sind Verss, angestellt worden, das Auftreten von He bei der Beschießung mit \(\beta \)-Strahlen oder Neutronen nachzuweisen. Das Mikroverf. der Vff. zur quantitativen He-Best. wird dazu benutzt, um bei verschiedenen Substanzen die He-Mengen zu messen, die sich nach Beschießung mit den ungefilterten Strahlen von ThB + C auffangen lassen. Während bei W., C, K, Sn u. Hg die gefundenen He-Mengen innerhalb der Fehlergrenzen von 10% der Zahl der hineingeschossenen α-Teilchen entsprechen, sind bei CH4-Verbb., wie Paraffin, Palmitinsäure u. Biphenyl, Überschüsse bis zu 100% gefunden worden. (Naturwiss. 21. 367-68. Nature, London 131. 652-53. 1933. Königsberg, Univ.) G. SCHMIDT.

Carl D. Anderson, Das Auftreten freier, positiver Elektronen beim Stoß der γ-Strahlen von Thorium C'' auf die Atomkerne. In Fortsetzung der Verss. über das Auftreten von freien positiven Elektronen bei der Zerstörung von Atomkernen durch die Höhenstrahlung (C. 1932. II. 2143) werden die harten γ-Strahlen der natürlichen radioakt. Substanzen auf den gleichen Effekt hin untersucht. Die Versuchsanordnung bestand aus einer vertikal angeordneten Wilson-Kammer in einem Magnetfeld von etwa 400 Gauss. In der Nähe des Bodens der Kammer befand sich eine Pb-Platte, die von einem ThC''-γ-Strahlenbündel durchquert wurde. 5 cm über dem Pb wurde eine Al-Platte von 0,5 mm Dicke eingeschaltet, um die Trennung zwischen Teilchen positiver u. negativer Ladung zu ermöglichen. Aus 1500 Aufnahmen wurden 3 Bahnen von positiven Elektronen, die aus dem Pb emittiert wurden, erhalten. Die Emissionsrichtung war angenähert die gleiche der einfallenden γ-Strahlen. Die Bahnen durchlaufen die ganze Kammer u. ihre Krümmungen sind ausgemessen worden. Die Aufnahmen lassen eindeutig erkennen, daß die von Kernen absorbierten γ- Quanten positive, sowie negative Elektronen herauswerfen, was mit den Erscheinungen bei den Höhenstrahlungsunterss. völlig übereinstimmt. (Science, New York [N. S.] 77. 432. 5/5. 1933. California Inst. of Technology.)

Tikvah Alper, Versuche mit der Wilsonkammer über δ-Strahlen und die Reichweite der Elektronen kleiner Geschwindigkeit. Vf. untersucht die Veränderung der Anzahl u. der Energie der δ-Strahlen mit der Geschwindigkeit des α-Teilchens. Die Längen der Strahlen u. ihre Anzahl sind an verschiedenen Punkten längs der α-Teilchenreichweite bestimmt worden. Die WILSON-Kammer arbeitete bei kleinen Drucken; die Expansions-

zeit war kurz u. vom Druck unabhängig. Die Expansion wurde durch Auslsg. von stark gespannten Federn bewirkt. Die beobachteten Einzelbahnen wurden mit einem einfachen Stereomikrometer ausgemessen. Insgesamt wurden 1064 δ -Bahnen an 4 verschiedenen a-Teilchenreichweiten ausgezählt. Eine Reichweiteverteilungskurve wurde für die δ-Strahlen an jeder α-Teilchenreichweite konstruiert. Die Füllgase der Kammer bestanden aus Mischungen von Luft u. W.-Dampf, He u. W.-Dampf unter solchen Drucken, die eine 20- u. 50-fache Vergrößerung ermöglichten. Die δ-Strahlen wurden längs der α-Teilchenbahn bis zu 1,42 cm vom Ende der α-Reichweite ausgemessen. Die kleinste meßbare δ-Bahn besaß in He eine effektive Länge von 0,016 mm, in Luft 0,04 mm. Photograph. Aufnahmen der Enden der α-Bahnen zeigten eine maximale Ionisation für ein einzelnes a-Teilchen innerhalb 1,5 mm vom Ende der Reichweite. Die Anzahl der beobachteten & Strahlen wird als eine Funktion ihrer Energie aufgezeichnet. Außerdem wird gezeigt, daß die Sekundärionisation mit der Geschwindigkeit des α-Teilchens abnimmt, so daß die Kurve der Primärionisation ein schärferes Maximum aufweist, als in den Braggschen Ionisationskurven angegeben worden ist. So ist die maximale Ionisation für Po-α-Teilchen das 2,7-fache der Primarionisation am Anfang der Reichweite; während die unkorrigierte Ionisationskurve für dieses Verhältnis 2,1 ergibt. Aus der Reichweitekurve für Elektronen wurde gefunden, daß der Exponent n in der Geiger-Nuttallschen Gleichung $R = a v^n$, wo R die Reichweite u. v die Geschwindigkeit der Elektronen bedeutet, von 2,0-3,7 wächst mit zunehmender Geschwindigkeit der Elektronen (Energiegebiet 500-4200 V). (South African J. Sei. 29. 248-61. Okt. 1932. Kapstadt.)

M. C. Henderson, Die Zertrümmerung von Li durch Protonen hoher Energie. (Vgl. C. 1933. I. 3274.) Die Verss. der Zertrümmerung von Li sind auf Protonen bis zu Energien von 1 125 000 eV ausgedehnt worden. Die Anzahl der Zertrümmerungen pro Proton nimmt oberhalb von 400 000 eV proportional der Potenz ³/₂ der Energie zu. Die Reichweite der Protonen folgt dem gleichen Verhältnis. Durch diese Befunde wird angezeigt, daß die Zertrümmerungswahrscheinlichkeit des einzelnen Li-Kerns oberhalb von 400 000 V unabhängig von der Energie des Protons ist. Die relative Anzahl der Zertrümmerungen über das Gebiet von 0—1 125 000 eV kann berechnet werden. Der Radius, der sich aus dieser Formel für den Li-Kern ergibt, ist etwa 4·10⁻¹³ cm. Das für die Zertrümmerung wirksame Durchquerungsgebiet besitzt einen Radius von 1,4·10⁻¹⁴ cm. Die wirkliche Anzahl der Zertrümmerungen ist die Hälfte der emittierten a-Teilchen u. ist gleich 2 Zertrümmerungen auf 10° Protonen bei 250 000 eV; 10,2 Zertrümmerungen auf 10° Protonen bei 500 000 eV ind,2 Zertrümmerungen auf 10° Protonen bei 1000 000 eV. Die Ergebnisse bei 500 000 eV sind in sehr guter Übereinstimmung mit denen von Cockkroft u. Walton. (Physic. Rev. [2] 43. 98—102. 15/1. 1933. Univ. of California.)

J. A. Cranston und C. Benson, Theoretische Abfallkurven für verschiedene Verhältnisse des Radium B zum Radium C und des Thorium B zum Thorium C. Bei der Best, der relativen Anzahl der Atome von Ra B u. Ra C besteht das n. Verf. in der Messung des Aktivitätsabfalls über einen bestimmten Zeitraum. Die von den Vff. angeführten Kurven zeigen den theoret. Abfall der α-Aktivität für verschiedene Anfangsverhältnisse von Ra B zu Ra C u. von Th B zu Th C. (J. Roy, techn. Coll. 3. 47—51. Jan. 1933. Glasgow, Royal Technical College.)

Theodor Sexl, Zur wellenmechanischen Herleitung der Rutherfordformel. Das Problem der Kern-α-Streuung wurde vom wellenmechan. Standpunkt in der Weise behandelt, daß nach der allgemeinen Bornschen Theorie über den Zusammenstoß materieller Teilchen die entsprechende Schrödinger-Gleichung durch sukzessive Approximationen gel. wird. Die erste Näherung des Bornschen Verf. lieferte exakt die Rutherfordsche Streuformel. Eine krit. Betrachtung zeigt, daß diese Behandlung unzulässig ist. Das Problem läßt sich nur durch eine strenge Integration der entsprechenden Schrödinger-Gleichung lösen. Vf. gibt eine möglichst voraussetzungslose u. lückenlose Herleitung der Rutherford-Formel in parabol. Koordinaten an. (Z. Physik 82. 650—59. 23/5. 1933. Wien, Univ.)

C. D. Ellis, Die γ -Strahlen der Thorium B- und Thorium C-Körper. (Vgl. C. 1932. II. 15.) Das β -Strahlenspektrum von Th(B + C) ist nach der Halbkreismethode untersucht worden. Die einzelnen Spektrallinien werden photograph. ausgemessen. Das Ergebnis der Verss. enthält die Energien u. Intensitäten aller β -Strahllinien einer Th(B + C + C' + C'')-Quelle in vorübergehendem Gleichgewicht. Die Einteilung dieser Linien unter die verschiedenen Körper sowie die Ableitung der γ -Strahlen aus

den erhaltenen β-Strahlenspektren werden anschließend vorgenommen. Für bestimmte ausgewählte, intensive Gruppen wird eine Messung in absol. Einheiten der H ϱ -Werte durchgeführt. Die erhaltenen Werte liegen etwa $0,7^{\circ}/_{o}$ niedriger als bereits angenommen wurde. Die Intensitäten der einzelnen Gruppen sind photometr. ausgemessen worden. Bei der Unters. der γ -Strahlen von Th(B·C) können für 3 γ -Strahlen genügend β -Strahlen linien aufgezeigt werden, die durch Energiesprünge in den verschiedenen Niveaus die Existenz der y-Strahlen erklären. Die weiteren Verss, erstrecken sich auf die y-Strahlen von ThC. C" u. auf die γ-Strahlen ThC"Pb. Im letzten Falle sind nur 4 γ-Strahlen vorhanden, welche mit Bestimmtheit dem Übergang ThC"Pb zugeordnet werden können. ThC' emittiert mehrere Gruppen von a-Teilchen langer Reichweite, wodurch angezeigt wird, daß verschiedene angeregte Zustände des Kerns, der dem Zerfall vorhergeht, vorhanden sind. Der h v-Wert der y-Strahlen muß gleich der Energiedifferenz der a-Teilchen langer Reichweite u. n. Reichweite sein. Es wird eine große Anzahl von β-Strahllinien zwischen 6,3·105 u. 8,7·105 gefunden, von denen einige mit großer Wahrscheinlichkeit den angeregten Zuständen zugeordnet werden können. Zusammenfassend ergeben diese Verss. jedoch einen Unterschied zwischen den erwarteten β-Strahllinien u. den gefundenen. Die Abwesenheit einer Feinstruktur in der Hauptgruppe der α-Teilchen von ThC weist darauf hin, daß der Kern nicht angeregt zurückgelassen worden ist u. daß deshalb keine γ-Strahlen von ThC'Pb emittiert werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 138. 318-39. 1/11. 1932. Cambridge, Lab.) G. SCHMIDT.

Arthur H. Compton, Die Bedcutung der neueren Messungen der Höhenstrahlung. Zur Beobachtung der Höhenstrahlen sind 3 Methoden entwickelt worden. 1. Die Ionisationskammer, die mit einem Gase, wie Ar, unter hohem Druck gefüllt ist. 2. Die WILSONsche Nebelkammer u. 3. die Zählrohre. Mit Hilfe dieser Methoden ist eine Strahlung beobachtet worden, die oberhalb der Erde entsteht u. beim Durchgang der Erdatmosphäre stark absorbiert wird. Der Ursprung dieser Strahlen kann nach zwei verschiedenen Theorien erklärt werden. Die erste Theorie nimmt an, daß die Höhenstrahlen y-Quanten oder elektromagnet. Wellen sehr kurzer Wellenlänge sind. Das beobachtete Durchdringungsvermögen dieser Strahlen entspricht Energiestrahlen, die durch subatomare Prozesse, wie die Bldg. von H aus He oder die Zerstörung von H-Atomen emittiert werden. Nach der zweiten Theorie wird angenommen, daß die Höhenstrahlen keine γ -Quanten sind, sondern elektr. geladene Teilchen, die in die Erdatmosphäre vom Außenraum her eintreten. Eine Entscheidung über die Gültigkeit der beiden Theorien kann durch folgende 5 Unters.-Methoden herbeigeführt werden, 1. Die Beobachtungen mit der WILSON-Kammer ergeben, daß der beobachtete Ionisationsstrom in Luft direkt von Teilchen hoher Geschwindigkeit hervorgerufen worden ist. Die Experimente geben jedoch keinen Aufschluß darüber, ob die primäre Höhenstrahlung eine Quantenstrahlung ist oder aus elektr. Teilchen besteht. 2. Die Koinzidenzverss, mit Zählrohren haben ergeben, daß die Koinzidenzen von ionisierenden Teilchen herrühren, die in demselben Maße wie die Höhenstrahlen selbst absorbiert werden. Verss. dieser Art sprechen dafür, daß die Höhenstrahlen keine elektr. geladenen Teilchen, sondern y-Quanten sind. 3. Bei der Best. des Einflusses des erdmagnet. Feldes auf die Intensitätsänderung der Höhenstrahlung mit der magnet. Breite haben neuere Verss. von Stationen, die weit über die Erde verbreitet waren, eine Veränderung der Intensität mit der Breite ergeben, wie sie von der Theorie vorausgesagt wurde. Dadurch wird die Auffassung bestätigt gefunden, daß wenigstens ein Teil der Höhenstrahlen aus elektr. geladenen Teilchen besteht. 4. In den Breiten, wo die Ablenkung durch das erdmagnet. Feld stark genug ist, um das Auftreffen eines Teiles der einfallenden elektr. Teilchen auf die Erde zu verhindern, muß ein Unterschied zwischen den Strahlen von Ost u. West auftreten. Wenn die Strahlen positiv geladen sind, müssen sie häufiger von Westen kommen, wenn negativ, häufiger von Osten. Die geograph. Verteilungskurven des Vf. haben ein deutliches Vorherrschen der Höhenstrahlen aus dem Westen ergeben, woraus geschlossen werden kann, daß wenigstens ein beträchtlicher Teil der Höhenstrahlen aus positiv geladenen Teilehen besteht. 5. Die neueren Ballonmessungen sind zur Unters. der Ionisation in der Nähe der Oberfläche der Atmosphäre ausgeführt worden. Bestehen die primären Strahlen aus Quanten (Wellenstrahlung), so muß die beobachtete Ionisation ein Maximum mit zunehmender Höhe erreichen u. dann bis auf 0 abnehmen, wenn die Oberfläche der Atmosphäre erreicht ist. Sind dagegen die primären Höhenstrahlen elektr. geladene Teilchen, so muß die beobachtete Ionisation ein Maximum an der Oberflächen der Atmosphäre

erreichen. Die Ballonmessungen von Regener, die bis zu Höhen von 28 km durchgeführt wurden, bestätigen die Theorie der elektr. geladenen Teilchen. Aus dieser Zusammenstellung kann geschlossen werden, daß die positiv geladenen Teilchen einen wesentlichen Teil der Höhenstrahlen bilden. Die Möglichkeit ist jedoch nicht ausgeschlossen worden, daß sieh Quanten unter diesen Strahlen befinden, wenn sie in die Erdatmosphäre eindringen. Diese Quanten müssen jedoch nur einen geringen Bestandteil der Höhenstrahlen bilden, da bis jetzt noch kein direkter Nachweis dieser Strahlenart erbracht worden ist. (Science, New York [N. S.] 77. 480—82. 19/5. 1933. Univ. of Chicago.)

H. Kallmann, Bemerkungen zum Höhenstrahlproblem. Die neuesten experimentellen Ergebnisse über die magnet. Ablenkbarkeit von Höhenstrahlteilehen in der WILSON-Kammer geben einen Überblick über die Energieverteilung der Höhenstrahlteilchen auf der Erdoberfläche. Danach bestehen die positiven Teilchen nicht, wie zuerst vermutet wurde, nur aus Protonen, sondern auch zum Teil aus Teilchen kleinerer Masse. Aus den Verss. von Kunze (C. 1933. I. 3277) geht hervor, daß sowohl für die negativen als auch für die positiven Teilehen eine erhebliche Bevorzugung kleinerer Energie besteht. In dem Energiegebiet von 0 bis 200·106 V. liegen 25% aller positiven Teilchen. Mit wachsender Energie fällt dann die Energieverteilung sehr langsam ab. Es werden noch Teilchen von nahezu 1010 V. Energie gefunden. Bei den negativen Teilchen ist eine ähnliche Bevorzugung des Energiegebietes zwischen 0 u. 200 106 V. vorhanden. Das Überwiegen der langsamen Teilchen wird gewöhnlich durch die Annahme erklärt, daß die primären Teilehen beim Durchqueren der Atmosphäre sekundäre Teilehen erzeugen (unter Bevorzugung von Teilchen kleiner Energien). Auf Grund der bekannten Stoßtheorien (BETHE, MOELLER, BLOCH) läßt sich eine merkliche Bldg. sekundärer Elektronen unter Annahme Coulombscher Wechselwickgg, erklären, dagegen läßt sich eine merkliche Bldg, sekundärer Protonen nicht verstehen. Der Stoßquerschnitt wird nämlich nach diesen Theorien für eine bestimmte Energieübertragung umgekehrt proportional der M. des getroffenen Teilchens angenommen. Unter der Annahme, daß die bisherigen Stoßgesetze schneller Teilchen ungefähre Gültigkeit besitzen u. die nach den neuesten Verss. gemessenen Teilehen überwiegend Protonen sind, müssen die langsamen positiven Teilchen als stark abgebremste primäre Teilchen betrachtet werden. Da die positiven Teilchen beim Auftreffen auf die Atmosphäre Energien von 4·109 V. u. darüber haben, so muß zur Erklärung des Überwiegens langsamer primärer Teilchen auf der Erdoberfläche eine merkwürdige ursprüngliche Energieverteilung der positiven Teilehen angenommen werden. Eine verzerrte Energieverteilung für die negativen Teilchen besteht nicht, da ein erheblicher Teil der gefundenen negativen Teilchen kleiner Energie sekundärer Natur sein wird. Experimentell läßt sich die Frage der ursprünglichen Energieverteilung der positiven Teilchen durch Aufnahmen in einer WILSON-Kammer unterhalb einer 10 oder 20 cm dicken Pb-Schicht entscheiden. Wird dagegen eine verzerrte Energieverteilung der positiven Teilchen nicht angenommen, so muß aus den Kunzeschen Messungen geschlossen werden, daß die bisherigen Anschauungen über die Natur der Höhenstrahlung wesentlich zu modifizieren sind. Eine Erklärung der Verss. ließe sich herbeiführen durch Änderung der Stoßgesetze für schnelle Stöße oder durch die Annahme, daß ein merklicher Teil der gefundenen positiven Teilchen nicht Protonenmasse, sondern erheblich kleinere M. besitzt. Die Existenz freier positiver Teilehen kleiner M. kann bereits durch andere Verss. als gesichert gelten. (Naturwiss. 21. 365—66. 19/5. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh. Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.) G. SCHMIDT.

J. C. Stearns und Wilcox Overback, Die Faktoren, die die Ionisation durch Höhen- und γ-Strahlen beeinflussen. Nach Kenntnis des Ionisationsmechanismus der γ-Strahlen sollen durch die Unters. der Faktoren, die die Ionisation durch γ- u. Höhenstrahlen beeinflussen, Aufschlüsse über den Ionisationsprozeß durch Höhenstrahlen erhalten werden. Die Unters. der Vff. erstreckt sich auf den Druck, die Temp., das Mol.-Gew. des in der Ionisationskammer benutzten Gases, das Material der Innenwände, das Vol. der Kammer sowie auf die angelegte Spannung. Zur Messung wurde eine Kammer benutzt, deren Vol., Innenflächen, sowie Wandmaterial, geändert werden konnten. Zuerst wurde der Ionisationsstrom gemessen bei alleiniger Einw. der Höhenstrahlung, dann wurde eine Ionisationsbest. bei Einw. der Höhenstrahlung u. einer genau lokalisierten Ra-γ-Strahlung von 0,2 mg durchgeführt. Das Verhältnis (R) der ersten zur zweiten Messung wurde bei Veränderung der angeführten Faktoren bestimmt. Die Verss. ergeben, daß dieses Verhältnis konstant bleibt bei Druckänderung

von 5—70 at, wenn Luft, O₂ oder CO₂ als Füllgas benutzt werden. Das Verhältnis ist ebenfalls unabhängig vom Vol. der Kammer innerhalb der Grenzen des zur Verfügung stehenden Vol. Insgesamt variierte das Vol. um den Faktor 1: 4. Wurde die Kammer verschiedenen Tempp. unterworfen, so zeigte sich, daß das Verhältnis R innerhalb des experimentellen Fehlers ebenfalls konstant blieb. Der Einfluß der angelegten Spannung auf R wurde durch Spannungsänderung von 6—450 V bestimmt. Zusammenfassend zeigen die Verss., daß der Ionisationsprozeß für Höhenstrahlen der gleiche ist wie für γ -Strahlen. (Physic. Rev. [2] 40. 636—37. 1932. Univ. of Denver.) G. SCHMIDT.

Thomas H. Johnson und J. C. Street, Die Erzeugung von Mehrfach-Sekundürstrahlen in Blei durch die Höhenstrahlung. Neuerdings ist von Rossi (C. 1932. II. 17) das Auftreten von Dreifachkoinzidenzen beobachtet worden in nicht in gleicher Richtung angeordneten 3 GEIGER-MÜLLER-Zählern, die von Pb umgeben waren. In der Anordnung der Vff. werden die Koinzidenzladungen zweier Zähler mit einem Telephonzähler registriert. Die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen konnte so klein gehalten werden, daß sie prakt. ohne Einfluß auf die Messung blieb. Über eine Zählzeit von 1568 Min. betrugen die wirklichen Koinzidenzen im Mittel 1,71 pro Min. mit einem wahrscheinlichen Fehler von +0.03 pro Min. Wurden daraufhin Pb-Platten über die Zähler in der Weise angebracht, daß die geradlinigen Bahnen von Sekundärstrahlen, die aus dem Pb stammen, nicht durch beide Zähler gehen konnten, so wuchs die Zahl der wirklichen Koinzidenzen auf 1.84 ± 0.03 pro Min. bei einer Zählzeit von 1312 Min. Diese Zunahme der Koinzidenzen wird Prozessen zugeschrieben, bei denen derselbe Primärstrahl 2 oder mehrere Sekundärstrahlen aus dem Pb unter wenig voneinander verschiedenen Winkeln herauswirft. Ein Teil der Sekundärstrahlung geht durch den ersten Zähler, während der andere Teil den zweiten Zähler durchquert. (Physic. Rev. [2] 40. 638-39. 1932. Swarthmore, Pa., Franklin Inst.) G. SCHMIDT.

- J. A. Bearden, Die Wellenlängen der Kα₁-Linien von Silber, Molybdän, Kupfer, Eisen und Chrom. (Vgl. C. 1933. I. 732.) Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß mit dem Doppelkrystallspektrometer Röntgenwellenlängen mit ebenso großer oder größerer Genauigkeit bestimmt werden können wie nach anderen Methoden. Mit einem solchen Spektrometer wurden in der vorliegenden Arbeit die oben genannten Linien von der 1. bis zur 2. bzw. 5. Ordnung gemessen. Die Ergebnisse an den Ag- u. Mo-Linien, die symm. sind, stimmen mit den in der Literatur angegebenen, nach der photograph. Methode erhaltenen überein. Abweichende Resultate wurden für die Cu-, Fe- u. Cr-Linien gefunden, die unsymm. sind. Auch die meisten anderen K-Linien der letztgenannten Elemente sind nach den Unterss. des Vfs. asymm.; es zeigt sich also hier die Überlegenheit des Doppelkrystallspektrometers. (Physic. Rev. [2] 43. 92—97. 15/1. 1933. Johns Hopkins Univ.)
- J. Veldkamp, Einfluß des Gittertypus und der Temperatur auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. II. (I. vgl. C. 1932. II. 3054.) Es werden die Ni- u. die Fe-Feinstrukturen mit Hilfe einer kub.-flächenzentrierten Ni-Fe-Legierung als absorbierender Schicht untersucht. Die Feinstruktur des Fe ist im Mischkrystall ganz anders als im reinen körperzentrierten Fe. Sie ist vollkommen ident. mit derjenigen der Ni-Kante, welche im reinen Ni u. im Mischkrystall analog ist. — Die Feinstruktur des metall. Ca ist analog derjenigen der ebenfalls flächenzentrierten Elemente Ni u. Cu. Nur klingt sie weiter entfernt von der Kante schneller ab. Die Lage der Kante relativ zu den typ. Maximis u. Minimis der Feinstruktur ist bei Ca (20), Cu (29) u. Au (79) verschieden. Beide Eigentümlichkeiten sind aus der Theorie von KRONIG zu verstehen. - Die Ni-Feinstruktur zeigt keine diskontinuierliche Änderung beim Überschreiten des Curiepunktes. Bei durch Oxydation von Ni entstandenem Nickeloxyd (wahrscheinlich NiO) wird bei Erhitzung bis zu 720° ein Zusammenrücken der Feinstruktur in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie beobachtet. - Ferner werden die Verbb. NiF2.2 H2O u. CoF2.2 H2O untersucht, die nach Debyediagrammen ident. Gitterstrukturen haben (der Gittertyp ist jedoch nicht bekannt). Die beobachteten Feinstrukturen der Ni- bzw. Co-Kante stimmen überein, woraus der Schluß gezogen wird, daß man die bei den Metallen gezogenen Folgerungen auch auf die nichtmetall. Verbb. übertragen kann. (Z. Physik 82. 776-84. 30/5. 1933. Groningen, Natuurkundig Lab. d. Rijks-Univ.)
- H. Seemann, Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Siegbahn über "Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer." Die Kritik von Siegbahn (C. 1933. I. 2512) wird zurückgewiesen. (Z. Physik 82. 835. 30/5. 1933. Freiburg i. Br.) Skaliks.

Gustav Kögel, Die Empfindlichkeit definierter organischer Verbindungen für Röntgenstrahlen. Inhaltlich ident. mit der C. 1933. I. 2054 referierten Arbeit. (Technik Ind. Schweizer Chemiker-Ztg. 16. 28-30. 28/2. 1933.)

F. Zwicky, Zur Struktur der Realkrystalle. Kurze Darst. des Postulats der Sekundarstruktur der Krystalle mit Erwiderungen auf Einwände in der Fachliteratur. Besonders wird gezeigt, daß die kürzlich von Orowan (C. 1933. I. 3278) veröffentlichte Kritik haltlos ist. (Helv. physica Acta 6. 210-17. 25/5. 1933. Pasadena, California Inst. of Technology.) SKALIKS.

Rich. Reinicke, Der tetracdrische Wirkungsbereich der Atome. III. Die wahrscheinliche Ursache, (II, vgl. C. 1933. I. 2046.) Vf. ist der Meinung, daß die Gesamtheit der bisher bekannten Tatsachen keineswegs zwingend für das zur Zeit allgemein angenommene Atommodell mit stat. Kern u. dynam. Hülle spricht. Die Aufteilung in Hülle u. Kern ist nicht nötig, es genügt ein dezentralisiertes Modell, ähnlich der Dynamide LENARDS. — Vf. nimmt ein rein stat. Modell an: Die Ecken der tetraedr. Wirkungsbereiche sind von Elektronen besetzt. Die Möglichkeiten, Tetraeder Ecke gegen Ecke zu größeren Gruppierungen zu vereinigen, werden besprochen. Dabei zeigt sich, daß nicht nur Atommodelle für die Edelgase, sondern auch für schwerere Elemente gewonnen werden können, welche die Elektronenzahlen u. Massen erklären. Vgl. darüber das Original. Ferner kann eine geometr. Darst. der Energieniveaus gewonnen werden. (Ann. Guebhard-Séverine 8. 217-44. 1932. Danzig-Langfuhr.)

W. Nowacki, Der Begriff "Voronoischer Bereich". (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. Ad. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 85. 331-32. April 1933. Zürich, Mineralog. Inst. d. F. Techn. Hochsch. u. Univ.) SKAL.

H. H. Franck, M. A. Bredig und G. Hoffmann, Zur Krystallstruktur der Calcium-Stickstoffverbindungen. Unter den der Farbe nach bisher sehr verschieden beschriebenen Calciumnitriden können mindestens 3 röntgenograph. verschiedene Krystallarten sicher unterschieden werden, u. zwar die schwarze (A), die man meist unterhalb von 600—750° erhält, die braune (B) (im allgemeinen oberhalb dieser Temp.) u. die gelbe (C) (bei hohen Tempp., ab 1150-1200°, bisher nur im sublimierten Zustand). Während sich A ohne weiteres in B umwandeln läßt, ist die Rückverwandlung auch bei $8^{1}/_{2}$ -std. Tempern im N₂-Strom oder 2-std. Erhitzen im Hochvakuum bei 550—600° bisher nicht gelungen (Monotropie?, chem. Rk.?). — Die Struktur des braunen Nitrids B wurde als völlig analog der des Mg₃N₂, kub.-raumzentriert, mit $a_w=11,40$ Å bestimmt. Mittels der Zahl z=16 Moll. Ca₃N₂ in der Elementarzelle berechnet sich die D. zu 2,64 (pyknometr. 2,54). Die Molekülzahl 12 von Hägg (C. **1930**. II. 1033) für das Mg_3N_o ist irrtümlich. — Das Diagramm des *Nitrids A* läßt sich sowohl hexagonal wie einfach tetragonal (Γ_i) indizieren. Molekülzahl im Elementarkörper 6 bzw. 8 Ca_3N_2 , entsprechend der röntgenograph. D. von 2,66₁ bzw. 2,69₃ (pyknometr. 2,64). Für Γ_i spricht vielleicht der Umstand, daß c_i (11,05 Å) etwa gleich a_w der kub. Form (11,40 Å) u. a_t (8,1 Å) etwa gleich $a_w/2 \cdot \sqrt{2}$ ist (z von 16 \longrightarrow 8). — H_2 führt Ca_3N_2 unter starker Wärmeentw. in eine H-haltige, hellgelbgrünliche Verb. über, die ein dem CaO völlig with liches Röntgendiagramm gibt (kub.-flächenzentriert, $a_w = 5,006$ Å). Daher schreiben Vff. diese Struktur dem CaNH zu. Auch die chem. Zus. entspricht einer Rk.: $Ca_3N_2 + 2H_2 = 2 CaNH + CaH_2$ (Gemenge?, ungeordneter Mischkrystall?, Doppelverb.?). Mit z = 4 CaNH wird die

röntgenograph. D. = 2,893. (Naturwiss. 21. 330-31. 5/5. 1933. Berlin.) Skaliks.

G. Natta und M. Baccaredda, Antimontetroxyd und Antimoniate. Krystallstruktur des Antimonantimoniats (Antimontetroxyd), seine Isomorphie mit Calcium- und Bleipyroantimoniat, und röntgenographische Untersuchung von Antimonocker (Cervantit, Stibicontit) sowie des hydratischen Calciumantimoniats (Hydroromeit) und Bleiantimoniats (Bindheimit). Röntgenaufnahmen nach der Pulvermethode zeigen, daß Pb-, Ca-Pyroantimoniat u. die entsprechenden Mineralien (Romeit u. Bindheimit) u. Sb₂O₄ (Stibicontit) der gleichen Krystallklasse (Raumgruppe $O_h^{\,7}$) angehören. Das synthet. Pb-Pyroantimoniat u. die Bindeheimite haben genau die gleiche Struktur, die früher für Romeit gefunden wurde; sie besitzen einen etwas größeren Elementarwürfel als Romeit (a = 10,43 anstatt 10,26 A). — Im Gitter des Sb_2O_4 sind die Sb-Atome nicht gleichwertig, wie Dehlinger annahm. Man kann Sb₂O₄ als Antimonantimoniat ansehen (Sb^{III}Sb^VO₄). Die dreiwertigen Sb-Ionen nehmen die gleichen Stellen im Gitter ein wie die Ca- u. Pb-Ionen im Ca- u. Pb-Pyroantimoniatgitter. Die Gitterkonstante des Sb₂O₄ ist fast die gleiche wie beim Romeit (10,22 statt 10,26 Å), nur ist die Zahl der

Gruppen Sb₂O₄ im Sb₂O₄-Gitter 16 anstatt 8 wie beim Romeit. Man kann trotzdem den Isomorphismus zwischen $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_4$ u. $\mathrm{Ca}_2\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_7$ erklären, wenn man für $\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_4$ die Moll. verdoppelt u. $\mathrm{Sb}_2^{\mathrm{II}\mathrm{Sb}}_2\mathrm{vO}_8$ mit $\mathrm{Ca}_2\mathrm{Sb}_2\mathrm{O}_7$ vergleicht. Im Romeitgitter ist dann gegenüber dem Sb,O4 nur die Stelle eines O-Ions unbesetzt. — Die Antimonocker lassen sich in 3 Gruppen einteilen: Einige (Sb₂O₄·H₂O, Stibicontit) besitzen das Gitter des Sb.O. Ihr W. Geh. ist ohne Einfluß auf die Struktur u. kann durch Erhitzen entfernt werden, ohne daß die Pulveraufnahmen sich ändern. - Eine andere Gruppe umfaßt die Antimonocker, welche CaO chem. gebunden enthalten u. einen hohen W.-Geh. haben. Formel: CaO·Sb₂O₅·3 H₂O oder 3 CaO·2 Sb₂O₅·8 H₂O. Ihre physikal. Eigg. sind verschieden von denen des Romeit, aber die Pulveraufnahmen, nach u. vor Entwässerung, ergeben dieselbe Struktur wie beim Romeit. Vff. bezeichnen diese Mineralien mit Hydroromeit. — Von den natürlichen Pb-Antimoniaten konnten nur die W.-haltigen (Bindheimit) untersucht werden. Viele Bindheimite enthalten CO2, aber der Geh. an PbCO₃ wird nur physikal. Verunreinigungen zugeschrieben u. kann mit sauren Lösungsmitteln entfernt werden, ohne daß die Pulveraufnahmen sich ändern. Auch die CO₂-freien Bindheimite geben dieselben Aufnahmen, aus denen sich eine Gitterkonstante von 10,42—10,44 Å berechnen läßt. — Der Isomorphismus zwischen Hydroromeit u. Bindheimit sowie zwischen Sb₂O₄ u. Hydroromeit wird an natürlich vorkommenden Mischkrystallen nachgewiesen. — Am Schluß der Arbeit findet sich eine Zusammenstellung der gemessenen Gitterkonstanten. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 85. 271—96. April 1933. Mailand, Inst. f. allgem. Chemie d. kgl. Polytechnikums.)

Walter Feitknecht, Die Struktur der basischen Salze zweiwertiger Metalle. Aus den Umsetzungen der bas. Zn-Salze (vgl. C. 1930. II. 3726. 3727) hatte Vf. gesehlossen, daß diese Salze ein Schichtengitter besitzen, in dem abwechselnd Schichten von Hydroxyd- u. Salzmoll. ineinander geschachtelt sind. Da die Salze nur mikrokrystallin sind, ist eine vollkommene röntgenograph. Strukturanalyse nicht möglich; doch läßt sich die Konst. wenigstens im Prinzip aufklären. Die Unters, befaßt sich nur mit den hydroxydreicheren Salzen, deren Zus. bei einwertigem Anion ZnX₂. 4 Zn(OH)₂, beim Sulfation an Anion ZnSO₄, 3 Zn(OH)₂ ist. Die Debye-Scherrer-Diagramme dieser bas. Salze sind einander u. dem Debye-Scherrer-Diagramm des α-Zn(OH)₂ sehr ähnlich; die intensivsten Ringe haben bei allen den gleichen Abstand. Der Gitteraufbau der bas. Salze u. des α-Zn(OH), muß daher sehr ähnlich sein. Die röntgenograph. Unters. des α-Zn(OH)₂ (C. 1933. I. 1739) hatte ergeben, daß das Zn(ŎH)₂-Gitter aus Schichten von Riesenmoll. aufgebaut ist, in denen die Metallatome in einer Ebene nach einem einfachen hexagonalen Muster angeordnet sind; zu beiden Seiten ist je eine Ebene, die in gleicher Anordnung die OH-Gruppen enthält. Da in den Diagrammen der bas. Zn-Salze die den Reflexen an den Prismenflächen entsprechenden Ringe "Hydroxydringe", die durch den gegenseitigen Abstand der Zn-Atome bzw. OH-Gruppen in den Hydroxydschichten bedingt sind, ebenfalls — u. meist sehr intensiv - vorhanden sind, läßt sich folgern, daß die Hydroxydschiehten als solche unverändert in den bas. Salzen auftreten. Die einzig mögliche Anordnung, bei der dies erfüllt ist, ist ein Krystallgebäude, bei dem abwechselnd Schichten von Hydroxydu. Schiehten von Salzmoll, ineinander geschachtelt sind. Vf versucht nun, die DEBYE-SCHERRER-Diagramme der bas. Zn-Salze durch eine der beiden einfachsten Möglichkeiten für die Ineinander-Schachtelung der Hydroxyd- u. der Salzschichten zu deuten. Packungsart I: Zwischen jede Hydroxydschicht ist eine Salzschicht eingelagert. Packungsart II: Auf jede zweite Hdyroxydschicht folgt eine Salzschicht. Da bei Packungsart II die gleiche Fläche einer vollständigen Schicht doppelt so viel Moll. enthält wie bei I, so muß der Abstand zwischen zwei vollständigen Schichten - c - bei II doppelt so groß sein wie bei I. Die Größe von e läßt sich aus dem Mol.-Vol. u. aus dem Abstand der Metallatome in den Hydroxydschichten berechnen, andererseits aber auch aus den Röntgendiagrammen interpretieren (bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden).

Èrgebnisse. D.-Bestst. von Ammann. $ZnCl_2$, $4Zn(OH)_2$. D. 3,292, daraus c=7,92 Å. c (röntgenograph.) = 15,84 Å, die Elementarzelle enthält 8 Moll. Da der röntgenograph. Wert von c doppelt so groß ist wie der kleinst mögliche, könnte Packungsart II vorliegen. Die Elementarzelle könnte aber auch zwei Schichten der Packungsart I enthalten, wofür die geringe Intensität von (00,3) spricht. Da beim Bromid, Nitrat u. Sulfat Packungsart I vorliegt (s. u.), ist auch für das Chlorid Packungsart I wahrscheinlicher. — $ZnBr_2$, $4Zn(OH)_2$. D. 3,660; daraus c=8,25 Å, c (röntgeno-

graph.) = 8,25 Å, also Packungsart I. Das Gitter des Bromids ist in der Richtung der c-Achse gegenüber dem Gitter des Chlorids gerade um den Betrag aufgeweitet. der aus den Dimensionen des Cl'- u. des Br'-lons zu erwarten ist. — ZnJ,, 4 Zn(OH),. Die instabilste Modifikation ist die hexagonale, die stabilste die monokline; zwischen beiden existieren noch Zwischenstufen. c ergibt sich beim hexagonalen bas. Zn-Jodid zu ~8,7 Å, also gerade um so viel größer als beim Bromid, wie dem Größenunterschied des J'u. des Br'-Ions entspricht. Mit ziemlicher Sicherheit ist die hexagonale Modifikation nach Packungsart I gebaut. Bei der stabilen monoklinen Modifikation liegt wahrscheinlich eine kompliziertere Packungsart als die unter I u. II beschriebene vor. $Zn(NO_3)_2$, $4Zn(OH)_2 + 2aq$. D. 3,116; daraus c = 9,77 Å, c (röntgenograph.) = 9,89 A, daher Packungsart I. Das bas. Zn-Nitrat ist monoklin, die Ableitung aus der hexagonalen Struktur der unveränderten Hydroxydschichten gelingt vollkommen. Die Abweichung der Eigensymmetrie der Nitratschicht von der der Hydroxydschicht bedingt eine sehr große Elementarzeile (90 oder 50 Moll. bas. Nitrat). — ZnSO₄, 3 Zn(OH), + 4 uq. Die auf verschiedene Weise hergestellten bas. Sulfate weichen in ihren Röntgendiagrammen etwas von einander ab; dies beruht auf verschiedenem W.-Geh., aber auch auf kleinen Gitterunterschieden. Bei einem durch Hydrolyse von ZnSO₄-Lsg. mit Harnstoff hergestellten Prod. ist D. 2,779, daraus c=12,38 Å; c (röntgenograph.) = 12,4 Å, also Packungsart I. Da auch beim $2 ZnCO_{\eta}$, 3 Zn(OH), die "Hydroxydreflexe" die intensiysten sind, muß ein analoger Bau wie bei den andern bas. Zn-Salzen angenommen werden. — Eine Reihe chem. Eigg. der bas. Zn-Salze kann mit der Schichtenstruktur in Zusammenhang gebracht werden: 1. Das Krystallwasser ist in den Zwischenschichten zeolithartig gebunden; bei dem Austritt des Krystallwassers nimmt der Schichtenabstand einfach ab, ohne daß das Gitter zusammenbricht. 2. Die bas. Salze sind sehr oft nicht nach stöchiometr. Verhältnissen zusammengesetzt. Dies beruht darauf, daß das Hydroxyd leicht an das ähnlich gebaute Salz bas. Salz orientiert angelagert wird. Es entstehen unvollkommen ausgebildete Krystalle, die einen besonderen Zustand darstellen, der zwischen dem amorphen u. dem krystallisierten liegt, u. bei dem die Bausteine nur in zwei Richtungen feste Abstände besitzen. 3. Die bas. Zn-Salze setzen sich in vielen wss. Lsgg. topochem. um, wobei der Angriff nur entlang den Schichtenebenen erfolgt, nicht aber senkrecht dazu.

Vf. untersucht nun, ob die bas. Salze anderer zweiwertiger Metalle, besonders solcher, deren Hydroxyde wie α-Zn(OH), im C-6-Typus krystallisieren, nach dem bei den bas. Zn-Salzen gefundenen Prinzip gebaut sind; es sind dies die bas. Salze von Co, Ni, Fe, Mn u. Mg, die anscheinend unter Gleichgewichtsbedingungen vorwiegend die Zus. MeX2, 3 Me(OH)2 aufweisen, u. ferner die bas. Salze des Cd, bei denen das Verhältnis von Salz zu Hydroxyd vorwiegend 1:1 ist. Vf. untersucht eine Reihe bas. Salze dieser Metalle, deren Zus. nicht ermittelt wird. Die DEBYE-SCHERRER-Diagramme bas. Salze des Co u. der bas. Sulfate von Ni, Fe, Mn, Mg u. Cd ähneln denen des entsprechenden Hydroxyds u. denen des entsprechenden bas. Zn-Salzes; es läßt sich also auf Schichtens ruktur schließen. — Infolge der engen strukturellen Beziehungen zwischen den untersuchten bas. Salzen läßt sich die Existenzmöglichkeit zweier Arten von gemischt bas. Salzen erwarten: 1. In den Salzschichten ist das Metallion ganz oder teilweise durch ein anderes ersetzt, die Hydroxydschichten bleiben unverändert. 2. Außer in den Salzschichten sind auch in den Hydroxydschichten die Metallionen durch andere ersetzt. Gemischtbas, Salzeder 1. Art können durch topochem. Umsetzungen entstehen: So reagiert bas. Zn-Nitrat u. bas. Zn-Jodid mit Co- oder Ni-Salzlagg., wobei das Zn-Salz aus der Zwischenschicht heraustritt u. durch Co- oder Ni-Salz ersetzt wird. Die Diagramme dieser Prodd. sind vollkommen ident, mit dem des bas. Zn-Chlorids. Das Zn-Chlorid in den Zwischenschichten kann daher nur unter vollkommener Erhaltung der Struktur durch Co- oder NiCl2 ersetzt werden. Auch der Ersatz von Zn-Nitrat im bas. Zn-Nitrat durch die Nitrate von Co oder Ni erfolgt ohne wesentliche Änderung der Struktur. — Da beim Fällen der Lagg. von Zn- mit Co- oder Ni-Salzen isomorphe Mischungen von Zn- u. Co- bzw. Ni-Hydroxyd entstehen (vgl. NATTA u. PASSERINI, C. 1929. I. 188), war zu vermuten, daß bei der langsamen u. unvollkommenen Hydrolyse von Zn- u. Co- bzw. Ni-Salzlagg. gemischt bas. Salze entstehen, bei denen auch in den Hydroxydschichten die Zn-Ionen durch Co- bzw. Ni-Ionen ersetzt sind. Wenn Lsgg., die Zn- u. Co- bzw. Ni-Sulfat in äquimolekularen Mengen enthalten, mit Harnstoff erwärmt werden, dann scheiden sich blaß rosa bzw. grünlich gefärbte Prodd. ab, die beide Metallionen enthielten. Die Röntgendiagramme dieser Prodd. sind unter sich u. mit denen des Co- u. Zn-Sulfats ähnlich. Es dürfte sich bei diesen Stoffen um gemischt bas. Salzeder 2. Art handeln.

Da sich im Schichtengitter der bas. Salze keine Gruppe oder Ionen der Konst. $[Me(Me(OH)_2)_x]$ abgrenzen lassen, muß die Auffassung der bas. Salze als Hexolsalze fallen gelassen werden. Die bas. Salze lassen sich als mehrkernige Komplex-X

verbb. auffassen u. etwa so formulieren: $[[Me(OH)_2]_xMe[Me(OH)_2]_xMe]_y$. Die X

Zahl der Kerne ist gegeben durch die im ganzen Krystall bzw. einem Gitterblock enthaltenen Schichteneinheiten. Das wesentliche ist nicht die Bindung zwischen Zentralion u. Hydroxyd, wie es nach der komplexchem. Auffassung der Fall sein müßte, sondern die unveränderten Hydroxydschichten geben das Gerüst für den Krystall u. damit für die Verb. (Helv. chim. Acta 16. 427—54. 2/5. 1933. Bern, Univ., Chem. Inst. Lor.

Jansen, Röntgenographische Untersuchungen über die Krystallorientierung in Sphärolithen. Aus Schichtlinienaufnahmen wurden die Identitätsperioden längs der Faserachse von einer Reihe von sphärolith. Faserstrukturen festgestellt. Folgende Mineralien gelangten zur Unters.: Markasit, Blutstein, roter u. brauner Glaskopf, Nadeleisenerz (Goethit), Xanthosiderit, Pyrolusit, Natrolith, Turmalin, Epidot, Pyknit, Tremolit, Anthophyllit, Wavellit. - Innerhalb eines ganzen Aggregates sind sämtliche Fasern nach einer u. nur einer krystallograph. Richtung orientiert. Diese Richtung deckt sich stets, ohne Berücksichtigung einer anderen Gesetzmäßigkeit, mit den größten Krystalldurchmessern des betreffenden Mineralhabitus. Bei etwaigem Habituswechsel des Minerals in verschiedenen Aggregaten treten verschiedene krystallograph. Richtungen als Faserarten auf, in jedem einzelnen dieser Aggregate ist aber die Orientierung streng eindeutig. Diese Tatsache entspricht den Forderungen des Gross-Möllerschen Ausleseprinzips (vgl. Z. Physik 19 [1923]. 375). Für den bei der Orientierung der sphärolith. Faser nach diesem Prinzip wirkenden Habitus muß man bei Krystallen geringerer Symmetrie einen nadligen Keimhabitus voraussetzen, um die beobachteten Erscheinungen zu erklären. — Die Kantenlängen der rhomb. Elementarzelle des Wavellit wurden (mit Hilfe der top. Parameter) bestimmt. a=7,72, b=14,41, c=10,80 Å. Unter der Annahme, daß die Elementarzelle 4 Moll. (HOAl)₃·P₂O₈·5 H₂O besitzt, berechnet sich eine D. von 2,41; wenn sie 2 Moll. 4 (PO4)Al·2 Al(OH)3·9 H2O enthält, folgt eine D. von 2,337. Experimentell bestimmt wurde: D. 2,33. — Im Zusammenhang mit dem Ausleseprinzip u. den früheren Verss. von Möller an Salol (vgl. C. 1925. II. 172) wurden die Identitätsperioden von Salol bestimmt. Aus Drehaufnahmen: a = 11,24, c = 8.08 Å; mit Hilfe des krystallograph. Achsenverhältnisses a:b:c=0.964:1:0.6971 folgt b=11.62 A. [Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. (Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.) 85. 239—70. April 1933. Greifswald, Mineralog.-petrograph. Inst. d. Univ]. SKALIKS.

George Tunell, Die Bestimmung des Raumgitters eines triklinen Minerals mit Hilfe des Röntgengoniometers von Weiβenberg. Kurze Schilderung der Methode. (Amer. Mineralogist 18. 181—86. Mai 1933. Washington, Carnegie-Inst., Geophysikal. Lab.) Skaliks.

Tom. F. W. Barth und George Tunell, Raumgitter und optische Orientierung von Chalcanthit ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$): Ein Beispiel für die Anwendung des Weißenberg-Röntgengoniometers im triklinen System. Künstliche Krystalle von $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ wurden mit dem Röntgengoniometer untersucht. Elementarzelle (aus den Röntgendaten allein): a=6,110, b=10,673, c=5,95 Å; $\alpha=82^{\circ}16'$, $\beta=107^{\circ}26'$, $\gamma=102^{\circ}40'$. Diese Elementarzelle entspricht den krystallograph. Achsen nach Tritton u. Barker. — Die opt. Orientierung wurde mit dem Fedorow-Tisch neu bestimmt; sie stimmt genau überein mit der von Pape angegebenen. (Amer. Mineralogist 18. 187—94. Mai 1933.)

B. E. Warren und H. M. Krutter, Röntgenuntersuchung der Krystallstruktur von Rochellesalz und der Wirkung der Temperatur. Aus Schwenk- u. Drehkrystallaufnahmen kleiner Rochellesalzkrystalle wurde ein rhomb. Elementarkörper folgender Größe bestimmt: a=11,85, b=14,25, c=6,21 Å. Raumgruppe V^3 . Inhalt 4 Moll. NaKC₄H₄O₆·4 H₂O. Eine direkte Strukturbest. ist bei dieser niedrigen Symmetrie unmöglich. Zwischen +20 u. -20° wurden ungewöhnlich hohe Werte für die DE. gefunden, u. es wurde daher untersucht, ob in der Nähe dieses Gebietes eine Strukturänderung erfolgt. Integralintensitäten von $(h\ 0\ 0)$, $(0\ k\ 0)$ u. $(0\ 0\ 1)$ wurden mit einem

Bragg-Spektrometer bei —50 u. +25° gemessen. Die Messung bei —50° zeigt nur eine n. Zunahme, wie sie nach dem gewöhnlichen Debyeschen Temp.-Faktor zu erwarten ist. (Physic. Rev. [2] 43. 500. 15/3. 1933. Mass. Inst. of Techn.) Skaliks.

Lucy W. Pickett, Krystallstruktur der Diphenylreihe. Vergleichende Unters. von Diphenyl, p-Diphenylbenzol u. p-Diphenyldiphenyl. In diesen Verbb. sind die Bzl.-Ringe koplanar u. in einer Linie. Raumgruppe P 2₁/a. Die Elementarkörper haben nahezu übereinstimmende a- u. b-Perioden, u. c ist 9,50, 13,59 bzw. 17,72 A. Auch die Intensitäten zeigen weitgehende Übereinstimmung. Das Mol. dürfte in allen Fällen ungefähr parallel der c-Achse sein. — Von p-Diphenylbenzol ist eine Fourier-Analyse durchgeführt worden, u. ebenso ist die Struktur von p-Diphenyldiphenyl genauer bestimmt worden. Nach den bisherigen Resultaten ist eine ähnliche Struktur anzunehmen wie in Diphenyl nach Krishnan (magnet. Messungen) u. Dhar (röntgenograph. Unters.). — Alle 3 Verbb. sind opt. positiv, u. zwar um so stärker, je länger das Mol. ist. (010) ist Achsenebene. (Nature, London 131. 513. 8/4. 1933. London, Davy-Faraday-Res. Lab.)

W. C. Pierce, Die Streuung von Röntgenstrahlen an den gasförmigen Dichlorbenzolen. Die Anwendbarkeit der Debyeschen Methode auf komplexe Moll., die 3 Dichlorbenzole, wurde experimentell geprüft. Gaskammer ähnlich der von Bewilogua (C. 1932. II. 3670). Die unkorr. experimentellen Streukurven stimmen in bezug auf die Lage der Maxima gut überein mit den theoret. Kurven, die für ein ebenes Bzl.-Ringmodell berechnet wurden (C—C = 1,4 Å, C—Cl = 1,8 Å u. Cl—Cl = 3,2 Å für die o-Verb.; Cl—Cl = 6,4 Å für die p-, = 5,5 Å für die m-Verb.). (Physic. Rev. [2] 43. 145—46. 15/1. 1933. Univ. of Chicago, Dept. of Chem.)

S. C. Sirkar, Dispersion der Polarisation von Ramanlinien. Es wird untersucht, inwieweit die Polarisation einer Ramanlinie von der Frequenz der erregenden Linie abhängig ist, besonders bei Annäherung der letzteren an das ultraviolette Absorptionsgebiet der betreffenden Substanz. Eine Methode zur Best. des Depolarisationsfaktors ϱ im Ultraviolett wird beschrieben. Die Messung an der Bzl.-Linie 3060 cm⁻¹ gibt bei Erregung mit Hg 4358 Å ein $\varrho=0,61$, bei Erregung mit Hg 3132 Å ein $\varrho=0,35$. Es ist aber bei Beurteilung des Ergebnisses zu berücksichtigen, daß die Bzl.-Linie 3060 eigentlich aus 2 Komponenten (3060 u. 3046) besteht, die jedoch bei dem benutzten Spektrographen — selbst im Ultraviolett — nicht aufgel. werden. (Current Sci. 1. 347—48. Mai 1933. Calcutta.)

M. Blackman, Das Ramanspektrum des Steinsalzes. Das Ramanspektrum von Steinsalz (vgl. Fermi u. Rasetti, C. 1931. II. 2839) zeigt mehrere Maxima der Intensität, die nach einer qualitativ theoret. Deutung von Fermi durch Kombinations- bzw. Oberschwingungen der verschiedenen Gittereigenfrequenzen hervorgebracht werden dürften. Ferner soll das Spektrum bei der ersten Oberschwingung abbrechen. Vf. vermutet, daß die Kombinationsschwingungen wahrscheinlich verboten sein dürften; das ist deshalb anzunehmen, weil die Nebenmaxima der Reststrahlen durch Kombinationsschwingungen verursacht werden, während die Obertöne durch Symmetrie verboten sind. Die Maxima im Ramanspektrum entsprechen somit den Öbertönen $2 v_0$, $2 v_1$ u. $2 v_2$. Die Intensität von v_1 ist größer, was ebenfalls der theoret. Erwartung entspricht. Das Steinsalzspektrum ist ein schönes Beispiel für die Komplementarität zwischen Raman- u. Ultrarotspektrum. (Naturwiss. 21. 367. 19/5. 1933. Göttingen, Inst. f. theoret. Physik.)

E. Rexer, Neue Tatsachen zum Problem des blauen Steinsalzes. Es wurde bereits früher festgestellt (vgl. C. 1932. II. 656), daß natürliche Blausalze im entfärbten Zustande systemat. Alkalitätsunterschiede zwischen den ungefärbten u. den ehemals gefärbten Teilen aufweisen. Es ist nun versucht worden, das Vorhandensein der für die blau gefärbten Teile charakterist. Beimengungen durch Phosphorescenz- u. Fürbungserscheinungen nachzuweisen. — Während die Phosphorescenz- u. Fluorescenzbeobachtung im Röntgenstrahl noch keine eindeutigen Ergebnisse lieferte, führte die durch das Röntgenlicht bewirkte Gelbfärbung entfärbter Blausalzstücke in den untersuchten Fällen zu einem vollständigen Abbild der ursprünglichen blauen Farbverteilung. Die Gelbfärbung ursprünglich farbloser Gebiete ist merklich intensiver als jene der früheren Blaugebiete u. zeigt die n. Absorptionsbande des subtraktiv gefärbten Steinsalzes. Bei lichtelektr. Entfärbung tritt eine völlige Umkehrung des Abbildes der ursprünglichen blauen Farbverteilung auf: die ursprünglich farblosen Gebiete zeigen raschere Entfärbung als die früheren Blaugebiete, so daß letztere nunmehr die intensiveren sind u. schließlich allein gefärbt bleiben. Das Absorptionsmaximum der Restfärbung

liegt bei deutlich kürzeren Wellenlängen als jenes der Ausgangsfärbung, ähnlich wie dies in farblosem Steinsalz z. B. nach Eindiffusion von Pb, Bi oder Ga u. ähnlicher Vorbehandlung erhalten werden kann. Nach fortgesetzter lichtelektr. Beeinflussung tritt in den ursprünglichen Farbgebieten eine Braunfärbung auf — vermutlich durch lichtelektr. Koagulation der Farbzentren der Restfärbung. Durch verhältnismäßig schwache Druckverformung konnte hieraus, von Intensitätsverschiedenheiten abgesehen, die ursprüngliche Blaufärbung u. Farbverteilung wiedererhalten werden. Es ist möglich, daß diese Verformung nur die Abkürzung der im Laboratoriumsexperiment nicht verfügbaren langen Zeitdauer des natürlichen Vorgangs bewirkt. (Naturwiss. 21. 332. 5/5. 1933. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Phys.)

332. 5/5. 1933. Halle [Saale], Inst. f. theoret. Phys.)

Magdalene Haberfeld, Über die Verfärbung und Entfärbung gepreßter Steinsalzkrystalle. Es wurde das Absorptionsspektrum gepreßter Steinsalzkrystalle nach Ra-Bestrahlung aufgenommen u. seine Änderung durch Rot- u. Blaubelichtung u. Dunkelrk. des Materials verfolgt. Mit steigendem Druck wächst das Absorptionsmaximum bei 470 mµ, u. zwischen 560 u. 660 mµ bildet sich ein 2. Maximum aus. Das Verhältnis dieser Absorptionsmaxima steht in einfacher Beziehung zur Verformung.— Die Entfärbung erfolgt rascher bei stärkerer Verformung, wobei die Erregung immer mehr zurücktritt. Auch beim gepreßten Salz ist, in Übereinstimmung mit den Messungen SMAKULAS an ungepreßtem, zur Ausscheidung eines Elektrons, bei kleinen Lichtenergien, annähernd ein Quant erforderlich. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II a. 142. 135—54. 1933. Inst. f. Radiumforsch.)

Josef Hoffmann, Beitrag zur Kenninis der Alkali- und Bariumsilberchloride. Huantajayit u. künstliche Natriumsilberchloride mit 1—3°/0 AgCl verändern sich im Sonnenlichte nicht. Durch Ra-Bestrahlung u. durch Alkalimetalldampf werden sie braun gefärbt. Fluorescenz im filtrierten Ultraviolett: hellblau, stellenweise rötlichbraun, nach dem Erhitzen braun. Thermoluminescenz bestrahlter Stücke: blau, späterhin lichtgrün. An bestrahlten Preßstücken erfolgt im Gegensatz zum Steinsalz kein Farbenumschlag. — Die an K-, Cs- u. Ba-Silberchloriden beobachteten Verfärbungen u. Luminescenzfarben werden mitgeteilt. (S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa. 142. 25—28. 1933.)

W. Faber, Das Reflexionsvermögen und die Bireflexion des Rotnickelkieses. Es wurden an einem sehon mineralog. untersuchten Rotnickelkies (vgl. C. 1933. I. 1600) die Reflexion u. Bireflexion für rotes, oranges u. grünes Licht an 2 Schliffen | | (1010) u. | | (0001) in Luft u. Zedernöl bestimmt u. daraus Brechungsindex u. Absorptionskoeff. für die verschiedenen Farben berechnet. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 85. 223—31. April 1933. Freiberg i. S., Inst. f. Mineralogie d. Bergakad.)

HÖLEMANN.

L. Brillouin, La méthode du champ self-consistant. Exposés sur la théorie des quanta. Tome III. Paris: Hermann et Cie. 1933. Br.: 12 fr.

P. Swings, Molécules diatomiques. Etudes des termes spectraux. Exposés de physique moléculaire. III. Paris: Hermann et Cie. 1933. Br.: 12 fr.

A, Elektrochemie. Thermochemie.

Alexis Jagielski, Über die Dielektrizitätskonstante des flüssigen Jods. Die App. mit der die DE. des fl. J bestimmt wurde, besteht aus drei ineinandergestellten Gefäßen, von denen das äußerste Hg als Elektrode, das mittlere das J enthält; das innerste ist mit einer Ag-Belegung als Elektrode verschen. Die Apparatur wird mit verschiedenen Fll. mit bekannter DE. geeicht. Die Messungen an fl. J wurden zwischen 118 u. 168º durchgeführt u. ergaben ein Ansteigen der DE. von dem Wert 11,08 bis auf 12,98. Das fl. J. ist also eine der verhältnismäßig wenigen Fll., deren Temp.-Koeff. der DE. positiv ist. Ein Maximum der DE. konnte innerhalb des Temp.-Meßbereiches nicht festgestellt werden. Die Polarisation des fl. J folgt weder dem CLAUSIUS-MOSOTTISchen, noch dem DEBYESchen Gesetz. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich in der Assoziation der J-Moll. (Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A. 1932. 327—35. Dez.)

J. Weigle, Die Orientierung nichtpolarer Moleküle durch Dipole. Vf. berechnet den Einfluß des elektr. Feldes, das von einem Dipol auf nichtpolare Moll. des Lösungsm. ausgeübt wird. Wenn die unpolaren Moll. anisotrop sind, werden sie durch den Dipol gerichtet u. erzeugen ein elektr. Moment, das das des Dipols vermehrt. Dieses induzierte Moment ist etwa 1% des dem ursprünglichen Dipol zukommenden Momentes. Wenn

das polare Mol. aber nicht kugelförmig ist, erzeugt die Polarisation der benachbarten Moll. ein beträchtliches, dem ursprünglichen Dipol entgegengerichtetes Moment. Dieser Effekt, dem man bei Messungen gel. Stoffe Rechnung tragen muß, scheint, wie die Berechnungen des Vfs. zeigen, die Abhängigkeit des gemessenen Dipolmomentes von der Natur des Lösungsm. (vgl. H. MÜLLER, C. 1932. II. 3205) hiureichend zu erklären. (Helv. physica Acta 6.68—81. 1933. Genève, Inst. de Physique Univ.) Juza.

Lee G. Davy und Nevil V. Sidgwick, Gefrierpunkte von Nitrobenzollösungen in Benzol und Cyclohexan und ihre Beziehungen zu der elektrischen Polarisation. Die Polarisation von Nitrobenzol ist in unendlich verd. Laug. 5-mal so groß, wie in der reinen Fl.: der Grund ist unbekannt. Vff. bestimmen die Gefrierpunktserniedrigungen in trockenem Bzl. u. Cyclohexan (unter Zusatz von etwas P.O., was den F. nicht andert). Die Daten werden mit älteren (BECKMANN 1888, DAIMS 1895) vergliehen. Als Konstanten werden 5,23 bzw. 20,0° eingesetzt. Es werden nur verd. Lagg. untersucht, da der Anschluß an die erwähnten Messungen für konz. Lagg. gut ist. Die "Assoziation" zu Doppelmoll, wird berechnet u. graph, dargestellt; sie ist in Cyclohexan weit größer als in Bzl., während sich aus Polarisationsmessungen in CS₄, Bzl., CCl₄ u. Hexan kleinere u. fast konstante Werte ergeben. Nur für verd. Legg. in Bzl. ist die Übereinstimmung gut. Die aus Gefrierpunktserniedrigungen u. aus Polarisationsmessungen berechneten Assoziationskonstanten werden zusammengestellt: sie steigen durchweg mit steigender Konz. stark an. Dabei macht die Inkonstanz der Temp. bei den Gefrierpunktsernledrigungen sehr wenig aus. Es kann sich also nicht um eine chem. Verb. oder "Dipol"-Verb. zwischen den Molekülen handeln. Das Absinken der Aktivität u. der Polarisation der gel. Moleküle erklärt sich durch die Orientierung der polaren Moleküle unter dem Einfluß ihrer gegenseltigen Anziehung. Das Massenwirkungsgesetz versagt aus einem Ahnlichen Grund wie bei den starken Elektrolyten. - Assoziation kann nur auftreten, wenn gleichzeitig "Geber-" u. "Empfänger"-Atome vorhanden sind. In reinem C4H5 NO sind die O-Atomo potentielle Geber, der Empfänger fehlt. CaHs NO2 in Cyclohexan neigt zur Bldg. von zwei fl. Schichten, so daß durch das Ansteigen des Cyclobexandampfdrucks das RAOULTsche Gesetz nicht mehr gilt. — Die Dipolassoziation ist in CS_a größer als in Bzl. u. CCl4, noch kleiner in Cyclohexan, entsprechend der Abnahme der DEE. (J. chem. Soc. London 1933, 281-86, Marz. Cornell Univ., Baker Lab.) W. A. Ro.

M. Frankenthal, Ergänzungen zu meiner Arbeit: "Über die Dielektrizitätskonstanten der wässerigen Lösungen einiger Aminosäuren und Polypeptide." (Vgl. C. 1933. I. 1589.) Es werden die Resultate der von dem Vf. durchgeführten DE. Messungen von wss. Lsgg. einiger Aminosäuren u. Polypeptide auf Grund einer verbesserten Eichkurve der bei 22° gesätt. Harnstofflsg. korrigiert u. mit den Ergebnissen der Unterss. von Devoto (C. 1933. I. 3166) vorgliehen. Für kleine «/e₀-Werte sind die an den Messungen des Vfs. anzubringenden Korrekturen sehr klein, mit steigendem «/e₀ werden die Korrekturen jedoch immer größer. Die von dem Vf. u. von Devoto erhaltenen, für kleine Konzz. geltenden Ergebnisse, werden tabellar, miteinander vergliehen. Sie stimmen im allgemeinen miteinander überein. Die Abweichungen in einzelnen Fällen (Glykokoll, Alanin, Glutaminsäure, Leucylglycylglycin) werden kurz besprochen. (Z. physik. Chem. Abt. B. 21. 310—16. Mai 1933, Prag, Physikal. Inst. d. Deutschen Univ.)

H. Reinhold und Alfred Blachny, Thermoelektrische Untersuchungen an festen Elektrolyten. Der Temp.-Koeff. isothermer fester Ketten ist gleich der Differenz der Thermokräfte der Thermoketten, die aus den an den Kontaktstellen sich berührenden Phasen gebildet werden können u. gleich der Differenz der thermoelektr. Heterogeneffekte dieser Ketten. Auf Grund dieser Beziehung kann eine experimentelle Kontrolle der EK. dieser Ketten erfolgen, sowie die thermodynam. Behandlung fester isothermer Ketten u. fester Thermoketten einheitlich vom Standpunkt der Einzelphasenthermodynamik (μ-Thermodynamik) aus durchgeführt werden. Von Vff. wurde die Thermokraft folgender Thermoketten gemessen: Ag|Ag₂S|Ag, Ag|Ag₂Se|Ag, Ag|Ag₃Te|Ag, Cu|CuCl|Cu, Cu|CuBr|Cu, Cu|CuJ|Cu, Cu|Cu₂S|Cu, Pb|PbBr₂|Pb, Pb|PbJ₂|Pb, Br₂|PbBr₂|Br₂, Ag|AgCl|PbCl₂|AgCl|Ag, Pb|PbCl₂|AgCl|PbCl₂|PbRr₂|Pb, Ag|AgBr|AgJ|Ag.

Der auf thermodynam. Wege berechnete thermoelektr. Heterogeneffekt trägt — abgesehen von den Ketten mit Ag₂S, Ag₂Se, Ag₂Te u. Cu₂S — nur zu einem geringen Bruchteil zur gesamten Thermokraft der Ketten bei. Größe u. Richtung der Thermokraft der Thermokraft der Thermoketten wird daher fast ausschließlich durch Größe u. Richtung des thermoelektr. Homogeneffektes bestimmt, dessen Existenz damit für die genannten

festen Elektrolyte eindeutig sichergestellt ist. Der Stoffumsatz in den kurzgeschlossenen Thermoketten, dessen Kenntnis zur Berechnung der thermodynam. Energieänderung der stromliefernden Ketten erforderlich ist, kann bei Kenntnis der Stromrichtung u. der Überführungszahlen der festen Elektrolyte bei geeigneter Wahl eines Bezugsystems abgeleitet werden. (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39. 290—305. Mai 1933. Halle, Inst. für Physikal. Chemie d. Univ.) E. HOFFMANN. Sidney Bloomenthal, Der umgekehrte piezoelektrische Effekt von Mischkrystallen,

Sidney Bloomenthal, Der umgekehrte piezoelektrische Effekt von Mischkrystallen, die mit Rochellesalz isomorph sind. Ausführliche Mitt. zu C. 1932. II. 508. (Physics 4. 172—77. Mai 1933. Camden, N. J. RCA Victor Comp.)

LORENZ.

André Fery, Studium der elektrischen Eigenschaften dünner, durch Kathodenzerstäubung erhaltener Platinschichten. Vf. untersucht den elektr. Widerstand dünner Platinschichten, die durch Kathodenzerstäubung bei Zimmertemp. in Luft unter 0.02 mm Hg Druck bei 650 Volt Zerstäubungsspannung unter sorgfältiger Fernhaltung von Wasserdampf hergestellt wurden. Diese Ndd., "schwarzes Platin" genannt, sind nicht ident. mit dem gewöhnlichen Metall; sie sind stark adsorptionsfähig, katalyt. wirksam u. haben in größerer Schichtdicke (über 280 m μ) einen konstanten 42-mal so hohen spezif. Widerstand als das n. Pt. Die bekannte Schichtdickenabhängigkeit des spezif. Widerstandes ρ läßt sich zwischen 10 m μ u. ca. 280 m μ durch eine Gleichung $2\log(\varrho/\varrho_0) = 11.48 - 0.0315 \cdot d$ wiedergeben, wo ϱ_0 den spezif. Widerstand des n. Pt in 10-b cm. Ohm, d die Dicke in mu bedeuten. Letztere wurde opt. gemessen. Beim Erhitzen der Schichten zeigen sich folgende Erscheinungen: Zunächst steigt der Widerstand kontinuierlich reversibel an, bis er bei einer bestimmten Temp.-Schwelle irreversibel abfällt u. bei konstanter Temp. im Verlauf von einigen 100 Stdn. sich einem Grenzwert nähert. Bei weiterer Temp.-Erhöhung wiederholt sich bei bestimmten Temp.-Punkten diese Erscheinung mehrmals. Die Widerstands-Temp.-Abhängigkeit zeigt somit einen treppenförmig abfallenden Verlauf mit Umwandlungspunkten bei 53, 83, 97, 114, 140, 241, 340°. Die Größe der isothermen Widerstandsabnahme beträgt bei den ersten vier Sprüngen $10 \dots 15^{0}/_{0}$, bei 140° u. 340° ca. $50^{\circ}/_{0}$, bei 241° ca. $85^{\circ}/_{0}$. Nach der letzten Umwandlung erreicht der spezif. Widerstand den des n. Pt. Zwischen den einzelnen Sprungpunkten wird ein gut definierter, positiver Temp.-Koeff. beobachtet. Durch diesen unregelmäßigen Widerstandsverlauf werden die voneinander abweichenden Resultate verschiedener Autoren verständlich: Wenn während des Zerstäubungsvorganges nicht jegliche Temp.-Erhöhung der Schicht vermieden wird, treten die Umwandlungen bereits während der Herst. auf, u. die elektr. Eigg. der Schicht hängen von der gerade erreichten Temp. ab. Während der Umwandlung geben die Schiehten in geringer Menge O₂, N₂ u. Stickoxyde ab, die nur z. T. durch Adsorption gebunden sein sollen. Zur Unters. dünner Schichten des "weißen Pt" kann man nicht von vornherein bei einer Temp. über 340° zerstäuben; man muß vielmehr das Ende der Umwandlungen aus dem schwarzen Pt abwarten. Dieses weiße Pt hat einen konstanten spezif. Widerstand bis zu 50 m/ Dicke herab. Erst bei diesem Wert setzt der exponentielle Widerstandsanstieg ein. Unterhalb von 7 mµ sind die beiden Modifikationen ununterscheidbar; bei 3,4 m/l hört plötzlich jede Leitfähigkeit der Schichten auf. (Ann. Physique [10] 19. 421-507. Mai/Juni 1933. Collège de France, Lab. f. Exper. Phys.) ETZRODT.

Léon Brillouin, Wie ist die Supraleitfähigkeit zu deuten? Vf. macht eine einfache (cindimensionale) Annahme über die Abhängigkeit der Elektronenenergie im Krystallgitter vom Impuls: bei verschwindendem Impuls soll ein absol. Minimum der Energie liegen u. bei einem endlichen (positiven u. negativen) Wert je ein höher gelegenes Energieminimum. Bei niederen Tempp, wird die Hauptmenge der Elektronen auf die Umgebung des Impulses Null, eine kleine Menge auf die Nebenminima verteilt sein. Wenn die beiden Nebenminima gleich stark besetzt sind, verschwindet der Strom; bei ungleicher Besetzung tritt ein Strom auf, u. die Verteilung ist metastabil. Ein Übergang in die stabile Verteilung ist schwierig, weil ein Energieberg zu überwinden ist u. der Impulsaustausch nur im Wege der langsamen Gitterschwingungen möglich ware. Die lange Lebensdauer eines Zustandes, in welchem Strom fließt, ist gerade das als Überleitfähigkeit bezeichnete Phänomen. Bei höherer Temp. treten Oberschwingungen des Gitters auf, durch die die Überleitfähigkeit aufgehoben wird. Dies geschicht auch durch elektr. oder magnet. Felder. Eine anomal große Wärmeleitfähigkeit tritt unter den Voraussetzungen des Vfs. nicht auf. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1088-90. 10/4. 1933.) EISENSCHITZ.

J. Dorfman, Bemerkungen zur Theorie der Supraleitfähigkeit. Es wird gezeigt,

daß die verschiedenen Faktoren wie Temp., Magnetfeld u. Hochfrequenz, die die Supraleitung vernichten, als rein energet. Faktoren aufgefaßt werden können, die dem Supraleiter genügend Energie liefern, um ihn in den nicht supraleitenden Zustand überzuführen. Die erhaltenen Gesetzmäßigkeiten erlauben einige Folgerungen zu ziehen in bezug auf den Mechanismus der Supraleitung. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 366—80. 1933. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. d. Urals.)

- I. Kikoin und B. Lasarew, Supraleitfähigkeit und Halleffekt. Bei verschiedenen Verss, zur Darst, des Mechanismus der Supraleitfähigkeit wurde darauf hingewiesen, daß nicht "freie" Elektronen, sondern Elektronen, die mehr oder weniger stark an die Atome gebunden sind, den Strom der Supraleiter bedingen. Man kann annehmen, daß schon bei gewöhnlichen Tempp. der Bindungsgrad der Elektronen in den Supraleitern verschieden ist von dem in den übrigen Leitern. Vff. stellten sich nun die Aufgabe, experimentell zu untersuchen, ob Supraleiter durch den Wert des Prod. Ro charakterisiert werden können ($R = \text{Hallkonstante}, \sigma = \text{spezif. elektr. Leitfähigkeit}$), welches die Lockerheit der Bindung der Leitungselektronen bestimmt. - Es wurden die Werte Rofür die nicht supraleitenden Metalle Na, Cu, Ag, Au, Mg, Zn, W, Mo, Ir, Cd, Al, Pt u. die supraleitenden Hg, Sn, Pb, In, Tl, Ta verglichen (eigene Messungen bzw. Literaturangaben). Dabei zeigte sich, daß die Supraleiter bei gewöhnlichen Tempp. im Gegensatz zu den übrigen Leitern äußerst kleine Ro-Werte besitzen, sowie eine relativ kleine Hallkonstante. - Ferner wurde die Hallkonstante bei gewöhnlichen Tempp, für einige supraleitende Legierungen gemessen (Pb-Bi, Tl-Bi, Tl-Sb) u. dabei dieselbe Gesetzmäßigkeit gefunden. Auch scheinen sich die supraleitenden Verbb., die eine nichtmetall. Komponente enthalten (Sulfide), ähnlich zu verhalten. (Physik. Z. Sowjetunion 3. 351-65. 1933. Leningrad, Physikal.-Techn. Inst. d. Urals.) SKALIKS.
- W. H. Keesom, Über die Supraleitfähigkeit von Aluminium. Vf. stellt fest, daß Al bei 1,14° absol., entsprechend einem He-Dampfdruck von 0,49 mm, supraleitend wird. Es wurde ein Al-Draht (0,1 mm Durchmesser u. 20 Ω bei 20°) untersucht, ferner ein Draht von 0,5 mm Durchmesser u. 0,064 Ω bei 20° u. ein Ga-Draht von 0,5 mm Durchmesser u. 0,167 Ω bei 0°. Die Meßstromstärken waren 42,4 u. 18,4 Milliamp. Die Leitfähigkeit fällt innerhalb eines Temp.-Intervalls von 0,02° ab, sie ist in dem Abfallsgebiet nur sehr wenig von der Meßstromstärke abhängig. Der Vergleich mit der Leitfähigkeitsmessung an dem Ga-Draht zeigt, daß der Umwandlungspunkt des Al wesentlich höher ist als der des Ga. (Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 36. 381—83. Mai 1933. Leiden, Kamerling-Onnes Lab.)

Max Pestemer und Oskar Platten, Über das Leitvermögen binärer bzw. ternärer, teilweise mischbarer Flüssigkeitsgemische mit einer zumindest schwach elektrolytischen Komponente. Es wurde die Leitfähigkeit von Phenol-W.-Gemischen mit u. ohne Rührung u. mit u. ohne Zusatz von HCl oder NaOH oder Trikresol zum Phenol gemessen. Außerdem wurden auch Mischungen von Anilin mit W. bzw. 20% Zuckerlsgg. untersucht. — Im Gebiet der Mischungslücke setzt sich bei genügend feiner Verteilung der beiden Flüssigkeitsschichten die Leitfähigkeit nahezu additiv aus den Einzel-Leitfähigkeiten der beiden Phasen zusammen. Bei gröberer Verteilung treten stärkere Abweichungen auf. Die theoret. zu erwartende Konstanz des Leitvermögens der ungerührten einzelnen Schichten im Gebiet der Mischungslücke wurde nur in Ausnahmefällen beobachtet. Der Grund dieser Abweichung liegt darin, daß eine strenge Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten bis auf kleinste suspendierte Teilehen sehwer durchzuführen ist. (Mh. Chem. 62. 152—59. März 1933. Graz, Inst. f. theoret. u. physikal. Chemie d. Univ.)

Die Abweichungen von der Theorie können im verd. Gebiet auf Diffusionspotentialen oder Hydrolysenerscheinungen beruhen, im konz. darauf, daß die Näherungen

von Gronwall-La Mer noch nicht genügen. (C. R. hebd. Séances Acad. Sei. 196. 767-69. 13/3. 1933.)

George Harold Jeffery und Arthur Israel Vogel, Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd und die Grenzbeweglichkeit des Hydroxyl-Ions bei 25°. Die Messungen werden im Konz.-Gebiet $10^{-4} < c < 10^{-2}$ ausgeführt. Besonders wichtig ist die Korrektur für Kohlensäure. Sie wird berechnet auf Grund der experimentell gestützten Annahme, daß CO2 die einzige Verunreinigung des Leitfähigkeitswassers war. Ohne diese Korrektur würden unterhalb $c=10^{-3}$ die Resultate auch qualitativ völlig entstellt sein. Die Grenzleitfähigkeit ergibt sich nach dem Extrapolationsverf. der Vf. zu:

NaOH: $\Lambda_0 = \Lambda_c + 58,00 c^{0,180} = 261,51$ KOH: $\Lambda_0 = \Lambda_c + 57,80 \, c^{0,178} = 285,46$

u. nach der Quadratwurzelformel zu:

NaOH: $A_0 = A_c + 177.7 \ c^{0.5} = 250.8$ KOH: $A_0 = A_c + 178.4 \ c^{0.5} = 274.4$ Die Koeff. nach Onsager wären 117,1 bzw. 122,4. Es bestehen also starke Abweichungen. Die Beweglichkeit des OH' wird aus beiden Meßreihen zu 211,9 ± 0,1% berechnet. (Philos. Mag. J. Sci. [7] 15. 395-408. Febr. 1933. London, Woolwich Polytechnic u. Southampton, Univ. Coll.)

Friedrich Hartmann und Peter Rosenfeld, Aktivitätskoeffizienten der Salpetersäure. Die FF. wss. $\mathrm{HNO_3}$ Lsgg. (0.03 < m < 6.6) werden mit der von Abel, Redlicht u. Lengyel (C. 1928. I. 2360) beschriebenen Apparatur gemessen u. aus den ausgeglichenen Ergebnissen die Aktivitätskoeff, der HNO₃ bei der Gefriertemp, berechnet. Daraus wurden auf Grund von Verdünnungs- u. spezif. Wärmen ferner die Aktivitätskoeff. bei 0 u. 25° berechnet. (Z. physik. Chem. Abt. A 164. 377-85. 1933. Wien, Techn. Hochsch. f. physikal. Chemie.)

D. J. G. Ives, Die Dissoziationskonstante der Essigsäure. Kritische Betrachtung. Vf. findet bei der Nachprüfung, daß JEFFEREY u. VOGEL bei der Best. der Dissoziationskonstanten von CH₃COOH (C. 1933. I. 1414) Fehler unterlaufen sind. (J. chem. Soc. London 1933. 313-14. März. London, Imp. Coll.) ASCHERMANN.

Per Ekwall, Die Leitfähigkeit alkylierter Ammoniumpikrate in wässeriger Lösung bei 0, 25 und 90°. II. Das in I. (vgl. C. 1932. II. 2603) bei 0, 25 u. 90° gewonnene experimentelle Material wird ausgewertet. Die Neigung der Grenzgeraden für die Äquivalentleitfähigkeit zeigt mit der nach DEBYE-HUCKEL-ONSAGER berechneten im großen u. ganzen Übereinstimmung. Abweichungen treten vor allem beim Di- u. Tri-Athylammoniumpikrat auf. Die Beweglichkeiten der Kationen werden auf Grund der früher von Walden ermittelten Beziehung $l_{pikrat} \cdot \eta = 0,267$ berechnet. Das STOKESSCHE Gesetz wird nur bei dem Triäthyl-, Tetraäthyl- u. Monopropylammoniumion erfüllt. Bei den übrigen Ionen ist der Temp.-Koeff. der Beweglichkeit teils größer, teils kleiner, als der der Fluidität des W. Außerdem werden die WALDENschen Beziehungen $\Lambda_0 \cdot \eta \cdot VM = 10.5$ bzw. $l_{\text{kation}} \cdot \eta \cdot VM_{\text{kation}} = 3.17$ geprüft (M = Molekular-bzw. Ionengewicht). Diese Beziehung ist nur für das Tetraäthyl-, Triäthyl- u. Monopropylammoniumpikrat erfüllt, gilt aber auch dort nicht streng. Aus den erwähnten Abweichungen werden Schlüsse auf den Aufbau u. die Solvatationsverhältnisse der betreffenden Ionen gezogen. (Z. physik. Chem. Abt. Λ 163. 442—60. März 1933. Åbo, Finnland, Phys. Chem. Inst. d. Akademie.)

J. Lange.

Sherlock Swann jr., Der Einfluß von Eisensalzen auf die elektrolytische Reduktion von Benzophenon. Die Red. von Benzophenon an Al-Kathoden wird in wss.-alkoh. H2SO4 durch Fe-Salze erschwert. (Trans. electrochem. Soc. 63. 2 Seiten. Mai 1933. Urbana, Ill., Univ. Engineering Experiment Station. Sep.) LORENZ.

F. Swarts, Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse trihalogenierter Feltsäuren. Elektrolyse der Trifluoressigsäure und der Difluorchloressigsäure. In Weiterführung der C. 1931. I. 3226 referierten Arbeit wird die Elektrolyse von CF3COOH untersucht. Die Entw. des Anodengases beginnt bei einem Anodenpotential von 2,34 V; der Geh. an CO₂ im Anodengas ist dann 4,40/0 u. steigt mit zunehmendem Anodenpotential an. Auf der Stromspannungskurve macht sich aber bei 2,3 V kein Knickpunkt bemerkbar; erst von 3,1 V beginnt die Kurve steil zu steigen. Der Vorgang an der Anode kann nicht quantitativ durch die Gleichung 2 CF₃COO = 2 CO₂ + C₂F₈ wiedergegeben werden; CO2 entsteht im Überschuß. Die Menge des in der Lsg. gefundenen F'-Ions (bei Elektrolyse des Salzes) bzw. des SiFa"-Ions (bei Elektrolyse der freien Säure) ist

nicht genau dem CO₂-Überschuß äquivalent. Durch Fraktionierung des bei der Elektrolyse gewonnenen C₂F₆ läßt sich etwas (etwa 5°/₀) CF₄ erhalten, daneben noch ein weniger flüchtiges Prod., das sich durch sein chem. Verh. als Peroxyd: (CF₃)₂O₂, Kp. -40° bis -32° , erweist. Das Ditrifluormethylperoxyd ist recht beständig gegen W., Pyrogallat, Hydrosulfit u. Na-Methylat; aus Jodiden wird langsam J₂ freigemacht. — Die Elektrolyse von CF₃COOH u. seiner Salze geht nach einem andern Mechanismus vor sich wie die Elektrolyse von CCl₃COOH (bei der nicht C₂Cl₆, sondern CCl₃COOCCl₃ entsteht); CF₃COOH ähnelt in ihrem Verh. bei der Elektrolyse der CH₃COOH. — Weiter untersucht Vf. die Elektrolyse von CF₂CICOOH in 4,76-n. Lsg. bei 5 Volt. Die Anodenprodd. sind sämtlich gastörmig u. bestehen aus CO₂, Cl₂, O₂, CF₂Cl₂ (Kp. 24°) u. möglicherweise aus geringen Mengen C₂Cl₂F₄. Die Ausbeute an CCl₂F₂ ist schlecht u. beträgt nur 5°/₀, wenn man folgenden Rk-Mechanismus annimmt:

I. $^{\circ}$ 2 CClF $_{2}$ CO $_{2}$ + 2 O + 2 H $_{2}$ O = 4 CO $_{2}$ + Cl $_{2}$ + 4 HF; II. 2 CClF $_{3}$ CO $_{2}$ + 2 Cl = CCl $_{2}$ F $_{2}$ + 2 CO $_{2}$.

Vf. stellt noch einige Verss. über die Elektrolyse von CF_3COOH in Ggw. von H_2F_2 an; dabei wird kein CF_4 gefunden. — Die Oxydationstheorie der anod. Vorgänge kann das Verh. der Essigsäure u. der halogenierten Essigsäuren nicht erklären; Vf. glaubt als Träger der Rkk. an der Anode das Radikal $C(Hlg.)_3$ annehmen zu müssen. (Bull. Soc. chim. Belgique 42. 102—13. Febr. 1933.)

- S. S. Kohli und R. S. Jain, Die Suche nach dem Halleffekt in kolloidalen Elektrolyten. Vff. konnten in Na-Stearatlsgg. mit Magnetfeldern bis zu 13000 Gauss u. einem Primärstrom von 3·10⁻⁶ Amp. keinen Hall-Effekt beobachten. (Current Sci. 1. 237. Febr. 1933. Lahore, Univ., Chem. Labb.)

 L. ENGEL.
- C. Haenny, Magnetische Doppelbrechung von einigen Ceriumsalzen in wässriger und nichtwässriger Lösung. (Vgl. C. 1932. II. 2792.) Vf. untersucht die magnet. Doppelbrechung von Isgg. von Cero-Nitrat, -Sulfat u. -Chlorid in W. u. A. bei Raumtemp. Bei den wss. Lsgg. vom Nitrat u. Chlorid ist die magnet. Doppelbrechung nicht proportional der Konz. Während die magnet. Doppelbrechung von wss. Lsgg. vom Chlorid u. Sulfat ungefähr gleich groß ist, ist die vom Nitrat größer. Die magnet. Doppelbrechung der Lsg. von Ceronitrat in einer Mischung gleicher Teile W. u. konz. HNO3 ist um 38% kleiner als die der wss. Lsg. Diese Erniedrigung der magnet. Doppelbrechung ist so groß, daß sie nicht dadurch erklärt werden kann, daß die magnet. Doppelbrechung der HNO3 von der des Nitrats abgezogen werden müsse, so daß man schließen muß, daß die magnet. Doppelbrechung des Nitrates durch die Ggw. der HNO3 beeinflußt wird. Während auch die alkoh. Lsg. von Ceronitrat starke magnet. Doppelbrechung zeigt, zeigt die wss. Lsg. von Cerinitrat nur äußerst geringe. Da das magnet. Moment beim Übergang von den Cero- zu den Cerisalzen ebenfalls stark abnimmt, scheinen beide Effekte parallel zu gehen u. beim reinen Ce das magnet. Moment ebenso wie die magnet. Doppelbrechung an die Ggw. des Elektrons gebunden zu sein, das das Ceroion vom Ceriion unterscheidet. (C. R. hebd. Séances Aead. Sci. 196. 1297—98. 1/5. 1933.)

Hans Müller, Das Weisssche Gesetz für Rochellesalz. Vf. mißt die DE. von Seignettesalz zwischen 23 u. 50° mit einem Wechselstrom von 1000 Hertz. Zwischen 34 u. 50° ist das Weisssche Gesetz erfüllt u. gibt eine Curie-Konstante C = 128,5 u. einen dielektr. Curie-Punkt von 24,9°. Aus diesen Zahlen errechnet sich der Lorenz-Lorenz-Faktor zu 2,315, u. in ausgezeichneter Übereinstimmung damit erhält man für diesen 2,314, wenn man ihn unter der Annahme berechnet, daß die dielektr. Erscheinungen durch die freie Rotation der Krystallwassermoleküle bedingt sind. Ihren größten Wert von 1540 erreicht die DE., die unterhalb von 34° von der Feldstärke abhängt, beim ferromagnet. Curie-Punkt bei 23,75°. (Physic. Rev. [2] 43. 500. 15/3. 1933. Massachusetts Inst. of Technology.)

W. G. Penney, Das Feld der Krystallgitterkräfte von Pr, Nd und Yb aus paramagnetischen Susceptibilitäten. (Vgl. C. 1933. I. 741.) Auf Grund der Messungen der magnet. Susceptibilität an $Pr_2(SO_4)_3$ von Gorter, de Haas u. van den Handel (C. 1932. I. 1761) u. an Nd_4O_3 u. Yh_2O_3 von Sucksmith (C. 1933. I. 741) kommt Vf. zur Annahme eines Feldes der Krystallgitterkräfte von Pr, Nd u. Yb von der Form $\Sigma_i [A x_i^2 + B y_i^2 - (A + B) z_i^2]$. Diese Annahme steht mit der vom Vf. aus Unterss. an $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ u. $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ gemachten Annahme der kub. Symmetrie des Feldes der Krystallgitterkräfte von Pr u. Nd im Widerspruch. (Physic. Rev. [2] 43. 485—90. 15/3. 1933. Wisconsin, Univ., Dep. of Physics.)

Hermann Senftleben und Joachim Pietzner, Die Einwirkung magnetischer Felder auf das Wärmeleitvermögen von Gasen. I. Der in früheren Arbeiten (vgl. C. 1933. I. 2372. 3545) beschriebene Effekt (Herabsetzung des Wärmeleitvermögens paramagnet. Gase durch Magnetfelder) wird durch neues Material (Messungen an reinem O₂) belegt. Die Vers.-Anordnung wird ausführlich beschrieben. Die Messungen erstreckten sich über den Bereich zwischen 0—12000 Gauss, 40—700 mm Hg, 90—400° absol. Bei hinreichend großen Werten der Feldstärke u. Temp. wird der Effekt von Feldstärke u. Temp. unabhängig; ebenso wird er bei hinreichend kleinen Drucken vom Druck unabhängig. Es besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Feld-, Temp. u. Druckabhängigkeit des Effektes, derart, daß die relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit annähernd eine Funktion eines einfachen Potenzprod. aus Druck, Temp. u. Feldstärke ist. (Ann. Physik [5] 16. 907—29. 20/4. 1933. Breslau, Phys. Inst. d. Univ.)

Wolfgang Kroll, Zur Theorie der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen. Es wird der Koeff. der Wärmeleitung bei tiefen Tempp. nach der Blochschen Theorie (Z. Physik 52 [1924]. 555) berechnet, wobei sich eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt (Messungen von BIDWELL an Li). (Z. Physik 81. 425—27. 30/3. 1933. Leipzig.)

Wm. F. Roeser, F. H. Schofield und H. A. Moser, Eine internationale Vergleichung der Temperaturskalen zwischen 660 und 1063°. Die Methoden zur Verwirklichung der internationalen Temp.-Skala (1927) ließen anfangs bei ca. 850° Abweichungen von ca. 0,7° zu, weil infolge von Unreinheiten der E. des Ag auf ca. 0,4° unscharf definiert war. Zwischen der P. T. R., dem Burcau of Standards u. dem Nat. Lab. in Teddington wurden Paare von Pt-Pt-Rh-Thermoelementen ausgetauscht, die in den einzelnen Instituten nach den jeweiligen Methoden an den FF. von Sb, Ag u. Au verglichen wurden. — Dabei ergaben sich Unterschiede beim F. von Ag: Das ursprüngliche Ag in Washington enthielt 0,07°/0 Verunreinigungen u. erstarrte 0,5° tiefer als die neue Probe; die engl. u. deutsche Ag-Probe erstarrte bei Tempp., die um 0,27° verschieden waren. Jetzt bestehen nur noch Unterschiede von 0,1°. (Ann. Physik 15) 17. 243—50. 1933. Berlin-Charlottenburg, P. T. R.)

[5] 17. 243—50. 1933. Berlin-Charlottenburg, P. T. R.)

F. M. Jaeger, E. Rosenbohm und J. A. Bottema, Die genaue Bestimmung der spezifischen Wärmen bei hohen Temperaturen. III. Systematische Untersuchung der experimentellen Fehlerquellen, denen man bei der Benutzung des Ganzmetallealorimeters und der Messung der spezifischen Wärmen von vorher bearbeiteten Metallen ausgesetzt ist. (II. vgl. C. 1932. I. 2145; vgl. auch C. 1933. I. 2064.) Die vorliegenden Daten streuen, die Cp-t-Kurven sind bald komvex, bald konkav, was nicht nur an Versuchsfehlern, sondern auch an dem Zustand der untersuchten Metalle liegen muß. Vff. verbessern die Methodik u. untersuchen den Einfluß der Vorgeschichte. — Der Thermoregulator wird verbessert (vgl. Rosenbohm, C. 1932. II. 3747). Die Abkühlungskurve des Calorimeters wird genau studiert; sie ist verschieden, wenn man ein h. Metallstück einwirft oder (zur Eichung) einen Metalltiegel voll W. Die Newtonsche Abkühlungskonstante k wird viel kleiner, wenn man zwischen die Innenwand des Dewar-Gefäßes u. den zentralen Calorimeterblock Metallfolie + Graphitpulver bringt — u. die Außenwand in das Thermostatenwasser taucht; doch nimmt die Konstante k mit der Zeit etwas ab, was aber bei der Kleinheit von k wenig ausmacht. Die Ursache der Inkonstanz ist das Dewar-Gefäß, dessen Benutzung bei Innehaltung obiger Bedingungen vorteilhaft bleibt. Mit zwei verschiedenen Calorimetern erhält man bis auf 1—20/00 ident. Werte.

Auch Metalle ohne Umwandlungserscheinungen geben oft anfangs nicht reproduzierbare Werte, bis sie hoch erhitzt u. langsam abgekühlt werden ("stabilisiert"); die C_p -t-Kurven sind anfangs ganz anders als später. Das wird an Platin, Silber, Kupfer u. Gold gezeigt, die aufs Neue untersucht werden. Geschmolzenes u. rasch abgekühltes Pt gibt Werte, die um $1.5-2^0/_0$ kleiner sind als die n. Zahlen (nach der Stabilisation). Hämmern bei $800-900^\circ$ ändert n. Pt nicht. Die Literaturwerte (JAEGER-ROSENBOHM, MAGNUS, WHITE) werden diskutiert. Für n. Pt gilt zwischen 0 u. 1400° die Formel $c_p=0.031$ 678 ± 0.630 574 $\pm 10^{-6}$ t ± 0.162 4878 $\pm 10^{-9}$ t². — Ähnlich für Ag. Für stabilisiertes Ag ist $c_p=0.055$ 936 ± 0.055 936 ± 0.055 614 ± 0.160 0766 ± 0.055 074 ± 0.055 937 ± 0.055 938 ± 0.055 614 ± 0.055 614 ± 0.055 614 ± 0.055 614 ± 0.055 615 ± 0.055 615 ± 0.055 616 ± 0.055 617 ± 0.055 617 ± 0.055 618 ± 0.055 618 ± 0.055 619 ± 0.0

Trav. chim. Pays-Bas 52 ([4] 13). 61—84. 15/1. 1933. Groningen, Univ., Inst. f. anorgan. u. physikal. Chem.) W. A. ROTH.

Äleksander Zmaczyński, Ebulliometrische und tonometrische Untersuchungen an chemisch reinen Flüssigkeiten. I. (Vgl. C. 1931. I. 1319. II. 2843.) Unter Anwendung eines mit Rektifizierkolonne verschenen Ebullioskops werden 8 organ. Fll. untersucht, u. die Faktoren A, B u. C der Gleichung: tsubst. = A + Btu.o + Ct2H.o für den Druckbereich 330-2000 mm Hg bestimmt. Es ergeben sich folgende Werte:

Asimonal her religio	A	B	
Äthulbromid	- 57,5312	0,887043	0,00072129
CS_2	56,5310	0,95583	0,0007210
Aceton	- 42,2240	0,92383	0,0005972
Chlf	- 40,8755	0,94991	0,0007036
Bzl	- 27,2464	0,98928	0,0008440
Toluol	- 5,9931	1,07615	0,0008984
Chlorbenzol	- 8,8591	1,13501	0,0009327
Brombenzol	- 26,1049	1,19834	0,0009969

Das Verf. besitzt Bedeutung für die Identifizierung reiner organ. Fll. (Roczniki

Chem. 13. 181—91. 1933. Warschau, Techn. Hochsch., Inst. f. physikal. Chem.) R. K. Mü. Valentin Kirejew, Über die Anwendung der Gleichung von Henglein für Lösungen und Gemische. (Vgl. C. 1933. I. 190.) Bei gleichem Druck gilt nach HENGLEIN (C. 1921. 1. 480) für 2 Stoffe (1) u. (2) zwischen ihren absol. Siedetempp. folgende Beziehung: $\lg T_1 = a \cdot \log T_2 + b$ (a u. b sind Konstanten). Unter der Voraussetzung, daß p A v = R T ist u. daß die CLAUSIUS-CLAPEYRONSche Gleichung nicht nur für den gesamten Dampfdruck, sondern auch für die partiellen Dampfdrucke bei konstanter Zus. anwendbar ist, daß ferner der Quotient der TROUTONschen Koeff. temperaturunabhängig ist, beweist Vf. in strenger Form die Richtigkeit der Gleichung von HENGLEIN u. zeigt ihre Anwendbarkeit auf Lsgg. u. Gemische für die gesamten u. partiellen Dampfdrucke. Die experimentell ermittelten u. nach der HENGLEINschen Gleichung errechneten Siedetempp, von W.-Acetongemischen zeigen sehr gute Übereinstimmung. Ebenso ergeben die graph. aufgetragenen errechneten Werte für die partiellen Dampfdrucke des W. über wss. H2SO4 die geforderte Geradlinigkeit (Vergleichssubstanz ist H₂O). (Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 39, 268-69. Mai 1933. E. HOFFMANN. Moskau, Karpow-Inst. f. physikal. Chemic.)

F. L. Eiichi Shibata, Saburo Oda und Shizuto Furukawa, Thermodynamische Untersuchungen an Kalium und Natriumsulfat. Vff. untersuchen Ketten: 0,2201% ig. K-Amalgam | gesätt. Lsgg. von K2SO4 mit u. ohne Krystalle | Hg2SO4 | Hg u. 0,2077°/ $_0$ ig. Na-Amalgam | gesätt. Lsgg. von Na $_2$ SO $_4$ mit u. ohne Krystalle | Hg $_2$ SO $_4$ | Hg zwischen 20 u. 30, bzw. 20 u. 32, 33 u. 37°. Als freie Bildungsenergie von Hg $_2$ SO $_4$ bei 25° werden —147 828, als Bildungswärme —175 000 cal eingesetzt. — Die EK. der Ketten mit K_2SO_4 -Krystallen ist 2,542 42 + 0,000 3465·(t-25) — 0,000 015 36· $(t-25)^2$, ohne Krystalle (bei 25° gesätt.) E=2,542 45 + 0,000 602·(t-25) — 0,000 0088· $(t-25)^2$; mit $Na_2SO_2 \cdot 10$ H₂O-Krystallen E=2,552 46 — 0,001 406·t — $0,000\ 017\ 894 \cdot t^2$, mit Na₂SO₄-Krystallen (33-37°) $E=2,489\ 18-0,000\ 049\ 52 \cdot t$, ohne Krystalle (bei 25° gesätt.) $E = 2,47120 + 0,0029362 \cdot t - 0,00006000 \cdot t^2$ oder 2,507 11 — 0,000 0638·(t-25) — 0,000 060 00· $(t-25)^2$. Die freie Bildungsenergie ron K_2SO_4 bei 25° ist —313 524, die Bildungswärme —339 662 cal, die Entropie der Bldg. —87,68, die von K₂SO₄ 51,5 Einheiten, die letzte Lösungswärme bei 25° —3515 cal (Wärmeabsorption!). — Die freie Energie der Bldg. von Glaubersalz aus [Na₂SO₄] u. ist $-1612 + 69,367 \cdot (t-25) + 1,5511 \cdot (t-25)^2$, die Bildungswärme 10 H₀O -22 290 cal. Die freie Energie der Bldg. von [Na₂SO₄] ist bei 25° -301 672, die Bildungswärme -330 103 cal. die Entropie für die Bldg. aus den Elementen -95,37, die des Salzes 35,0 Einheiten, die letzte Lösungswärme von Glaubersalz bei 250 -19 905 cal (Wärmeabsorption!), die totale Lösungswärme -17 298, die erste Verdünnungswärme +142 cal (Wärmeentw.!), der Umwandlungspunkt folgt aus den EKK. zu 32,61°, während man meist 32,38° annimmt. (J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. 3. 227-42. W. A. ROTH. März 1933 [Orig.: engl.].)

Josef Pirsch, Beziehungen zwischen Konstitution und Größe der molaren Schmelzpunktserniedrigung organischer Verbindungen. II. (I. vgl. C. 1933. I. 744; vgl. auch 2432.) Die mol. Schmelzpunktserniedrigungen E von Campherchinon u. Pinendichlorid werden in Übereinstimmung mit der früher (l. c.) angegebenen Beziehung zwischen Mol.-Gew. u. E zu 45,7 bzw. 56,2 ermittelt. Campherchinon dürfte wegen seines großen Lösungsvermögen Verwendung für kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. finden. — Pinendichlorid u. Pinendibromid geben eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen; die E-Werte der Mischungen lassen sich — wie im Falle Bornylchlorid-Bornylbromid (l. c.) — additiv berechnen. — Bei Lösungsmm. mit FF. über 150° wird der früher (l. c.) vom Vf. für Mol.-Gew.-Bestst. angegebene App. zweckmäßig etwas verkleinert. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 815—17. 7/6. 1933. Wien, Univ., Pharmazeut.-Chem. Labor.) LORENZ.

Ges. 66. 815—17. 7/6. 1933. Wien, Univ., Pharmazeut. Chem. Labor.) Lorenz.

P. Laffitte und H. Picard, Über die Entflammungstemperatur von Ammoniak-Luftgemischen. Von Holm (C. 1913. II. 101) ist für die Entflammungstemp. der Ammoniak-Luftgemische der Wert 780° angegeben, ohne dabei die genaue Zus. des Gemisches zu kennen. Vff. bestimmen die Entflammungstemp. für verschiedene Konz.-Verhältnisse nach einer früher beschriebenen Methode (vgl. Laffitte u. Prettre, C. 1930. I. 1107; Prettre, C. 1931. II. 1260). Bei 8,9% NH₃-Geh. tritt die Entflammung bei 960° ein, sinkt mit wachsendem NH₃-Geh., erreicht bei 23—25% NH₃ ein Minimum von 917°, um fast linear mit weiterem NH₃-Zusatz anzusteigen. Für 57,4% NH₃-Geh. liegt die Entflammungstemp. bei 1002°. Die außerhalb des angegebenen Konz.-Bereichs liegenden Gasgemische können nicht untersucht werden, da die Leuchterscheinung so schwach wird, daß die Glut des Ofens sie überstrahlt. Die Anwendung feuchter Gase bewirkt keine Veränderung. Zusatz von H₂ setzt die Entflammungstemp. herab. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1486—88. 15/5. 1933.)

A. E. Malinowski, W. S. Rossichin und B. I. Naugolnikow Die Untersuchung der Verbrennung des Gemisches Acetylen-Luft im Magnetfeld. (Vgl. C. 1933. I. 578.) Es wird der Einfluß eines starken Magnetfeldes (40000 Gauss) auf die Verbrennungsgeschwindigkeit von Acetylen-Luftgemischen verschiedener Zus. untersucht. Die Explosionsverss. werden in keilförmigen Messingröhren, die mit Glimmerfenster verschen sind, oder in kegelförmigen Glasföhren untersucht. Es wurde ein Herausstoßen der Flammen aus dem Magnetfeld, also die diamagnet. Eig. der Flammen beobachtet. Eine Beeinflussung der Verbrennungsgeschwindigkeit konnte jedoch nicht festgestellt werden; dies ist vernutlich darauf zurückzuführen, daß, zumindest bei dem verwendeten Druck des Explosionsgemisches von 1 at, das angewendete Magnetfeld zu sehwach ist. (Physik Z. Sowjetunion 3. 537—41. 1933. Dnepropetrowsk, Physikal.-Techn. Inst. [Orig. dtsch.].)

A. E. Hershey und R. F. Paton, Temperaturmessungen in Verbrennungsmaschinen nach der Linienumkehrmethode. Vf. hatten Flammentempp. durch Strahlungsmessungen bestimmt (C.1932.II. 3685); da Chemiluminescenz die Messungen fälsehen könnte, wurden und die Flammentempp. aus der Umkehrung der D-Linie (vgl. GRIFFITH u. AWBERRY, C. 1929. II. 3039) gemessen. Weißes Licht fällt durch die Flamme, in die Na eingeführt ist; die Intensität des weißen Lichtes wird verändert, bis die überlagerte D-Linie gerade verschwindet. Die Temp. des weißen Strahlers, die pyrometr. ermittelt wird, ergibt nach gewissen Korrekturen die Temp. der Flamme. Die Maximaltemp. einer Flamme von theoret. Luft-Gasgemisch wird durch die Strahlungsmessung zu 2373° absol., durch die Umkehrungsmessung zu 2310° absol. gefunden. Der Einfluß von Chemiluminescenz auf die Strahlungstemp. ist also gering. (Physic. Rev. [2] 40. 1053—54. 1932. Univ. of Illinois.)

Sydney Steele, Ultrarotstrahlung eines Explosionsmotors. Teil I. Apparatur und Technik. Beschreibung der App. zur Messung der Ultrarotstrahlung eines Explosionsmotors unter verschiedenen Arbeitsbedingungen (vgl. C. 1932. I. 505). (Ind. Engng. Chem. 25. 388—93. April 1933. Washington D. C. Bureau of Standards.) LORENZ.

A_s. Kolloidchemie. Capillarchemie.

John Palmen, Die Kolloide. Zusammenfassendes über die Eigg. u. Herst. der Kolloide. (Pappers-Trävarutidskr. Finland 1933. 178—81. 212—14. 15/3. Helsinki, Univ.)

ROUTALA.

Gerhart Jander und August Winkel, Über Aerosole, in Sonderheit die des Eisenoxyds. Eisenpentacarbonyldampf wird in Mischung mit viel Luft mit einer Bogenlampe 5—6 Min. lang bestrahlt. In dieser Zeit zerfällt das Carbonyl quantitativ, u. man erhält Aerosole, die bis 250 mg Eisenoxydstaub pro ebm enthalten. Aus dem sehr mäßigen Konz. Abfall mit zunchmendem Alter läßt sich auf eine verhältnismäßig hohe Gleichteiligkeit schließen. Die Teilchenzahl geht während der ersten 30 Min. nach der Entstehung stärker zurück, um sich dann einem konstanten Wert zu nähern.

Das Teilchengewicht nimmt mit abnehmender Konz. zunächst linear, bei ganz geringen Konzz. stärker als linear ab; mit wachsendem Gasdruck wird es längs einer hyperbol. Kurve kleiner. — Die Sole nehmen, auch wenn sie anfangs elektr. nicht geladen sind, eine bestimmte Menge von Ladungen auf, u. zwar positive u. negative in gleicher Menge. Um die Teilchen durch Spitzenentladung an die Gefäßwände zu schleudern, bedarf es einer Spannung von 50 kV, bei geringeren Spannungen ist die Entstäubung ungleich geringer, das Sol wird nur einsinnig aufgeladen; doch sind bereits nach ea. 5 Stdn. wieder positive u. negative Teilchen in gleicher Menge vorhanden. (Kolloid-Z. 63. 5—12. April 1933. Göttingen, Anorgan. Abt. d. allg. chem. Univ.-Lab.) Rogowski.

Ichiro Sakurada und Masakatsu Taniguchi, Solvatation von Glucosepentaacetatund Cellobioseoctaacetatmolekülen in organischen Flüssigkeiten. Die Best. der Löslichkeit von β-Glucosepentaacetat u. α-Cellobioseoctaacetat in 21 verschiedenen Lösungsmm. zeigt, daß die Lösefähigkeit der einzelnen Fll. gut gek. wird durch die Quotienten μ/v oder μ^2/ε (μ = Dipolmoment, v = Mol.-Vol., ε = DE.), die bei den guten Lösungsmm. hohe, bei den weniger guten geringere Werte erhalten. Dies trifft auch für A. zu, der mit indifferentem CCl₄ verd., seine Assoziation aufgibt u. dann n. Werte der Löslichkeit zeigt. Aus Viscositätswerten, die bei Konzz. von 0,5 bis $2^0/_0$ der Einsteinschen Gleichung genügen, werden die Solvatationen berechnet: Glucosepentaacetat ist in dipollosen Fll. fast gar nicht, in polaren mehr oder weniger stark solvatisiert. Bei Temp.-Erhöhung bleibt die Solvatation in einem dipolfreien Lösungsm. wie Bzl. konstant, in einem polaren, wie Pyridin, nimmt sie ab. (Kolloid-Z. 63. 169—75. Mai 1933. Kioto, Inst. f. Phys. u. Chem. Forschung, Abt. G. KITA.)

Inanendra Nath Mukherjee, Die elektrischen Eigenschaften von Kolloiden. I. Die Erklärung der Aktivitäts- und Leitfähigkeitsmessungen in kolloiden Lösungen. Zusammenfassende Darst., in der erneut gezeigt wird, daß kolloide Lsgg. gegenüber denen von n. Elektrolyten ein charakterist., eigengesetzliches Verh. zeigen, das im wesentlichen durch Adsorptions- u. elektrocapillare Vorgänge seinen besonderen Charakter erhält. (Kolloid-Z. 62. 257—68. März 1933. Calcutta, Univ.)

I. N. Mukherjee, Die elektrischen Eigenschaften von Kolloiden. II. Das eigengesetzliche Verhalten von Kolloiden als Elektrolyte. (I. vgl. vorst. Ref.) Der Vf. wendet sich gegen die hauptsächlich von Pauli vertretene Meinung, daß zwischen gewöhnlichen Elektrolytlsgg. u. kolloiden Lsgg. im elektrochem. Sinne weitgehende Analogien bestehen. Als Hauptargumente werden angeführt, daß — bei Al₂O₃-Solen — Aktivitätsu. Leitfähigkeitsbestst. nicht miteinander verknüpft werden können, daß ferner die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit wie auch die Äquivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung nicht regelmäßig zunehmen. Ähnliches wird bei Fe₂O₃- u. SiO₂-Solen aufgewiesen. (Kolloid-Z. 63. 36—47. April 1933. Calcutta, Univ.) Rog.

Inanendranath Mukherjee, Satyaprasad Roychoudhury und Soureswar Gohain Rajkumar, Die Beeinfluβbarkeit des elektrokinetischen Potentials von Kolloidteilchen. V. Die Rolle der Entstchungsbedingungen des Arsentrisulfidsols bei der Kataphorese bei Anwesenheit von Elektrolyten. (IV. vgl. C. 1929. II. 1140.) Die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen eines Arsentrisulfidsols wird durch den Geh. an Elektrolyten in verschiedenen Richtungen stark beeinflußt. Ein Geh. an As₂O₃ bewirkt zunächst eine starke Erniedrigung, um dann bald an Einfluß zu verlieren. Eine sehr starke Erniedrigung kommt durch BaCl₂, eine nicht ganz so starke durch HCl zustande. Interessant ist das Verh. bei Zufügung von Chloriden der Alkalien. Hier nimmt bei zunehmender Salzkonz. die Wanderungsgeschwindigkeit zunächst ab, erreicht bei einer Normalität von etwa 0,01 ein Minimum, um dann wieder langsam anzusteigen. Der Anstieg ist bei LiCl steiler als NaCl u. dieser steiler als bei KCl. (J. Indian chem. Soc. 10. 27—32. Jan. 1933. Calcutta, Univ., Phys.-Chem. Lab.) Rog.

J. J. Bikerman, Ionentheorie der Elektroosmose, der Strömungsströme und der Oberflächenleitfähigkeit. (Vgl. C. 1933. I. 1101.) Es wird eine eingehende mathemat. Behandlung der Elektroosmose, der Strömungsströme, der Oberflächenleitfähigkeit u. der Überführungszahlen gegeben auf Grund der Gouyschen Vorstellung von der aus Ionen aufgebauten diffusen Doppelschicht. Der Gouyschen Ansatz u. die Grundgleichungen werden angegeben u. ihr Gültigkeitsbereich diskutiert. Daraus werden 5 Gleichungen abgeleitet: für die Elektroosmose, Oberflächenleitfähigkeit bei langsamen u. schnellen Schwingungen, die Überführungszahl u. das Strömungspotential. Gelingt es, 4 von diesen Erscheinungen an ein u. demselben System genau genug zu messen, so kann man alle in den Gleichungen enthaltenen Größen eindeutig ermitteln u. die Theorie prüfen. Das bisher vorliegende experimentelle Material reicht dazu jedoch

noch nicht aus. — Die Helmholtzsche Formel für die Elektroosmose wurde bestätigt u. die geringste Spaltbreite, bei der sie noch gilt, ermittelt. Die Gleichungen für die Oberflächenleitfähigkeit bei Hoch- u. Niederfrequenz weichen beide von den v. Smoluchowskischen Gleichungen ab. Unter bestimmten Bedingungen kann die Oberflächenleitfähigkeit auch negativ sein. In den Gleichungen für die Überführungszahl steckt der Einfluß der Elektroosmose u. Ionenadsorption. Die Helmholtzsche Formel für den Stömungsstrom ist nur richtig, wenn der Spalt nicht zu eng ist. Die die Ionenreibung erhöhende Wrkg. der Wandnähe wurde berechnet u. unter günstigen Umständen (großes ζ-Potential, große Verdünnung) als unmerklich klein gefunden. (Z. physik. Chem. Abt. A. 163. 378—94. März 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilh.-Inst. f. phys. Chemie u. Elektrochemie.)

A. Lottermoser und F. Stoll, Untersuchungen über die Oberflächen- und Grenz-flächenaktivität von Salzen der Fettalkoholschwefelsäureester. Die wss. Lsgg. der Sulfonate der Fettalkohole u. deren Salze, die nach Überwindung der früher bestehenden Schwierigkeiten in der Darst. jetzt bequem zugänglich sind, zeichnen sich gegenüber den Seifen durch sehr hohe Netzfähigkeit, besonderes Emulgiervermögen, Salz-, Säure- u. Härtebeständigkeit u. vor allem dadurch aus, daß sie sich nicht hydrolyt. spalten. — Nach der Methode des abreißenden Ringes werden die σ -Werte verschiedener Salzlsgg. bei verschiedenen Konzz. u. Tempp. bestimmt. Die erhaltenen σ -c-Kurven weisen ein oder auch zwei Minima auf, die sich mit wachsender Zahl der C-Atome im Sinne abnehmender Konz. oder wachsender Temp. verschieben. Die Grenzflächenspannung gegen fl. Paraffin ist kaum temperaturabhängig u. nimmt mit wachsender C-Atomzahl ohne Minima ab. (Kolloid-Z. 63. 49—61. April 1933. Dresden, Inst. f. Kolloidehemie d. Sächs. Techn. Hochsch.)

Jean Guastalla, Untersuchung einer Zustandsgleichung monomolekularer Filme. Der Oberflächendruck eines monomolekularen Films hängt ab vom kinet. Druck der Moll. des Films, von deren gegenseitiger Einw. u. von der Änderung der Capillartension

des W. unter dem Film. Es ergibt sich die Gleichung:

 $P = (R T/N l^2) + (6.3 m^2/l^5) + \varphi(l),$

wobei N= Avogadrosche Zahl, $l^2=$ mittlere von einem Mol. im Film eingenommene Fläche, m= Moment jedes Dipols. Aus dem Vergleich mit experimentellen Daten (C. 1929. II. 1907) folgt, daß die Funktion $\varphi(l)$ umgekehrt proportional l^3 ist, so daß die obige Gleichung sich auch in der Form: $P=(A/l^5)-(B/l^3)+(C/l^3)$ schreiben läßt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1376—78. 8/5. 1933.) R. K. MÜLLER.

Karl Schultze, Über Capillarität. XVIII. Der Randaufstieg und seine Beziehungen zum Randwinkel. (XVII. vgl. C. 1932. II. 2944.) Mit einer ausführlich beschriebenen Tastapparatur wird die Form der Kurven festgestellt, die man durch den Schnitt der Phasengrenzkante Glas — Luft — Paraffinöl oder W. durch eine dazu senkrechte Ebene erhält. Die Unterss, erstrecken sich über Platten u. Stäbe in zur Fl.-Oberfläche senkrechten u. schiefen Stellungen u. führen zu dem Ergebnis, daß insbesondere der Randaufstieg eine Funktion der Flächenbreite bei Platten bzw. der Stabdicke ist, insofern, als er bei senkrechten Stellungen mit zunehmender Breite der Fläche bzw. zunehmender Dicke des Stabes ansteigt. Stehen die Objekte geneigt zur Fl.-Oberfläche, so ist der Aufstieg an der Seite des spitzen Winkels größer als an der des stumpfen. (Kolloid-Z. 62. 294—305. März 1933. Hamburg, Kolloidchem. Lab. d. Hygien. Staatsinst.)

Erich Manegold und Wolf von Engelhardt, Über Capillarsysteme, XII (2). Die Berechnung des Stoffgehaltes homogener Gerüststrukturen. 1. Teil. Kugelebenen und Kugelschichten als Bauelemente homogener Kugelgitter. (XII. (1.) vgl. C. 1932. I. 199.) Für reguläre homogene Kugelpackungen werden die Verteilungsschlüssel der Kugeln, d. h. ihre Anzahl in 1 cem des gesamten Vol., u. der Stoffgeh. S pro 1 cem des Packungsvol. berechnet. Da die Bedingung besteht, daß sich die Kugeln berühren müssen, sind nur vier verschiedene Packungsmöglichkeiten gegeben, nämlich die der 4-, 6-, 8- u. 12er-Packung, entsprechend den Berührungspolyedern Tetraeder, Oktaeder, Hexaeder u. Ikosaeder. In dieser Reihenfolge wird für S gefunden: 0,3401, 0,5236, 0,6802, 0,7405. — Gleich große, in einer Ebene liegende u. von gleich viel Nachbarkugeln berührte Kugeln lassen sich nach drei Möglichkeiten anordnen: in der isopolygonalen Drei-, Vier- u. Sechsecksteilung, wobei die Kugelmittelpunkte auf den Polygonecken liegen u. in diesen 6, 4 u. 3 Kanten, auch von benachbarten Polygonen zusammenlaufen. Bei der Sechsecks- u. Vierecksebene ist durch die Variierbarkeit des Deformationswinkels & zwischen zwei Kanten je eine besondere Mannigfaltigkeit gegeben (Deformation in

der Ebene); dagegen gibt es nur eine Dreiecksebene. Deformation im Raum kann dadurch erfolgen, daß sich einzelne Kugeln der Elementarpolygone oder einzelne ganze Elementarpolygone aus der ursprünglichen Ebene herausheben u. Kugel s e h i e h t e n bilden. Man gelangt so zu weiteren Best.-Stücken, den Schichtungswinkeln σ_1 (bei Erhebung von Einzelkugeln) u. σ_2 (von Elementarpolygonen), die die Schichtdicken charakterisieren. (Kolloid-Z. 62. 285—94. März 1933. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Inst.)

Erich Manegold und Wolf von Engelhardt, Über Capillarsysteme. XII (2). Die Berechnung des Stoffgehaltes homogener Gerüststrukturen. 2. Teil. Die Zusammensetzung der Kugelebenen und Kugelschichten zu homogenen Kugelgittern (Koordinationszahlen 3—12) und die Berechnung ihres Stoffgehaltes (S). (1. Teil vgl. vorst. Ref.) Durch Übereinanderlagerung von unter sich kongruenten Kugelebenen bzw. -schichten, die festgelegt sind durch den Deformationswinkel ϑ (in der Ebene), bzw. die Schichtungswinkel σ_1 u. σ_2 (im Raum), werden Kugelgitter aufgebaut. Im einfachsten Falle liegen entsprechende Schichtelemente senkrecht übereinander. Sind die Ebenen gegeneinander verschoben, so sind je nach der Art der Verschiebung eine oder zwei Größen, die Verschiebungswinkel φ_1 u. φ_2 nötig, um den neuen Zustand zu charakterisieren. — Als Funktionen dieser Größen ϑ , σ u. φ wird zunächst die Anzahl n der Kugeln pro cem u. daraus der Stoffgeh. S (vgl. 1. Teil) berechnet. — Alle Koordinationszahlen zwischen 3 u. 12 lassen sich durch homogene, irreguläre bzw. reguläre Kugelpackungen realisieren.

Anhang: Einige Bemerkungen über Netzstrukturen. Berechnung des maximalen freien Querschnittes Q eines in sich zusammenhängenden, komprimierten oder expandierten monomolekularen Oberflächenfilms. Q stellt die Größe der Fläche dar, die nicht von Gerüst- oder Skelettsubstanz des Films bedeckt ist u. wird hier für den Fall der isopolygonalen Ebenenteilung u. für die Koordinationszahlen 6, 4 u. 3 berechnet. (Kolloid-Z. 63. 12—25. April 1933. Göttingen, Allgem. Chem. Univ.-Inst.) Rog.

Manlio Pisa, Versuche zur Porenstatistik und Siebwirkung bei Ultrafiltern und tierischen Membranen. Für einige Filterarten werden die Strömung-Druck-Kurven u. die Strömung-Porenweite-Kurven aufgenommen. Die ersteren lassen ersehen, wieviel von einer Fl. durch eine Membran strömt, die mit einer zweiten - mit der ersten nicht mischbaren - Fl. getränkt ist; sie haben bei einem bestimmten Anfangsdruck beginnend zunächst einen flachen Anstieg, der allmählich steiler wird, bis sie schließlich in Geraden übergehen, die der Strömung zufolge dem HAGEN-POISEUILLEschen Gesetz entsprechen. Von dieser Kurvenart gelangt man auf theoret. Wege zu der Strömung-Porenweite-Kurve, die den Quotienten aus Strömung u. Druck in Abhängigkeit von der Porenweite wiedergibt. — Die Auswertung dieser Kurven zeigt im einzelnen, daß kleinere Bezirke des gleichen Cellafilters oder auch einer tier. Membran ganz verschiedene Porenverteilungen haben können. - Bei der Unters. verschiedener Filter auf ihre Durchlässigkeit für Hämoglobin ergibt sich, daß sämtliche, auch die feinsten Sorten von Cellafiltern, ebenso Aminion- u. Chorionmembranen vollkommen durchlässig sind. während die Durchlässigkeit bei Kollodiummembranen sehr von der Herst.-Art abhängt. Hier beginnt die Durchlässigkeit bei einer Porenweite über 58 mu. (Kolloid-Z. 63. 139-48. Mai 1933. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) ROGOWSKI.

Boris Iliin, T. Massillon und N. Zacharoff, Über die Reibung disperser Systeme

verschiedener Plastizität. Es wird ein neues Viscosimeter beschrieben, das eine Best. der inneren Reibung von Teigen, plast. Massen usw. durch die Dämpfung von Pendelschwingungen gestattet. Aus Messungen mit diesem App. geht hervor, daß die innere Reibung u. damit die Plastizität verschiedener Kalksorten stark abhängt von den Herst.-Bedingungen der Kalke (Brenntemp.), sowie besonders von den Verdünnungen der Teige. Bei einem aus Kreide mit Vaselinöl hergestellten Teig durchläuft die Reibung mit wachsender Verdünnung ein Minimum, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß bei geringen Ölgehh. die äußere Reibung des Viscosimeters mit dem mehr noch als Streustoff zu bezeichnenden Material, die innere Reibung der klebenden M. aber erst später bei größeren Ölgehh. gemessen wird. Mischt man diesem System Oleinsäure bei, so wird die innere Reibung geringer u. die äußere wächst; das System Kreide-W. verändert sich dagegen auf Zusatz von Methylviolett nicht. Umgekehrt wird die innere Reibung des Systems Kohle-W. durch Methylviolett herabgesetzt, während Oleinsäure einen Teig aus Kohle u. Vaselinöl nicht verändert. Es spielt hier also die Lyophilie bzw. Lyophobie der Systeme eine entscheidende Rolle. (Kolloid-Z. 63. 27-34. April 1933. Moskau, Lab. f. Phys. u. phys. Chemie d. Inst. f. Zemente d. U. d. S. S. R.) Rog. G. I. Pokrowski, Zur Theorie der Reibung in grobdispersen Körpern. In grobdispersen Systemen, wie etwa in wassergesätt. Sand nimmt mit zunehmendem Teilehendurchmesser die Reibungskraft ab. Dies beruht darauf, daß die Werte für die Reibung um einen mittleren Wert schwanken u. daß in den Ausdruck für die mittlere Schwankung, die mit der Reibungskraft durch eine einfache Beziehung verbunden ist, der Teilehendurchmesser mit der Potenz ³/₂ eingeht. (Kolloid-Z. 63. 25—27. April 1933. Moskau, Inst. f. Hydrotechnik u. Hydrogeologie.)

J. C. Kamesvara Rav und S. Venkataraman, Viscositätsmessungen nach der Methode der schwingenden Flüssigkeitssäulen. Vff. entwickeln eine Methode zur Messung der inneren Reibung von Fll. aus dem Dekrement der Schwingungen der Fl. in einem U-Rohr. Der formelmäßige Zusammenhang zwischen Dekrement u. Viscosität wird mitgeteilt. Vff. teilen mit, daß sie nach dieser Methode die richtigen Viscositäten von Fll. erhalten haben. (Current Sci. 1. 312—13. April 1933. Hyderabad [Dn], Nizam College.)

H. Mohanty, Die Viscosität von Flüssigkeiten. Vf. erörtert die möglichen Begründungen der Viscositäts-Temp.-Funktion von Andrade (vgl. C. 1930. I. 2527). Die Formel scheint nur bei assoziierten Fll. zu versagen; in diesen Fällen ergibt eine nur wenig kompliziertere (von Andrade vorgeschlagene) Formel gute Übereinstimmung. Vf. zeigt, daß dieselbe auch bei Mineralölen, also Gemischen verschiedener Fll. gültig ist. (Current Sci. 1. 314—15. April 1933. Cuttack, Ravenshaw College, Dep. of Phys., Mayurbhani Labor.)

Grinnel Jones und Samuel K. Talley, Die innere Reibung wässeriger Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Es werden Viscositätsmessungen an verdünnten wss. Lsgg. ausgeführt. Die Messungen werden in einem Viscosimeter nach OSTWALD untersucht; um den Fehler bei der Zeitablesung zu vermeiden, wird eine selbsttätige Ablesung eingerichtet. Sie beruht auf der Totalreflexion eines Strahls im Meniskus; der Strahl wird in eine Photozelle geführt, die an eine Registriereinrichtung geschaltet ist. — Messungen werden an Legg. von KClO₃, KCl, KNO₃, KBrO₃, CsNO₃, NH₄Cl ausgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die DEBYEsche Theorie, nach welcher bei hinreichender Verd. die Viscosität der Legg. immer größer sein muß als die des Lösungsm., auch dann, wenn in höherer Konz. die Viscosität erniedrigt wird. Die Abhängigkeit der um 1 verminderten relativen Viscosität von der Konz. folgt der Überlagerung eines linearen u. eines Wurzelgesetzes; das 2. Glied ist immer positiv, das erste kann beide Vorzeichen haben. Im Gegensatz hierzu ergeben Messungen aus Zucker u. Harnstofflsgg. Proportionalität von (η/η_0-1) mit der Konz. — Der Koeff. des Wurzelgliedes bei Elektrolyten ist innerhalb der Fehlergrenzen quantitativ im Einklang mit der Theorie. (J. Amer. chem. Soc. 55, 624—42. Febr. 1933, Cambridge Massachusetts, Mallinckrodt Chem. Labor. of Harvard Univ.) EISENSCHITZ.

B. Anorganische Chemie.

K. G. Denbigh und R. Whytlaw-Gray, Höhere Homologe des Schwefelhexafluorids. Bei niederen Tempp. ergibt die fraktionierte Sublimation von festem SF₆ in den letzten Anteilen ein Prod., das vor der Verdampfung fl. ist. Das durch wiederholte Fraktionierung ziemlich rein erhaltene Prod. stellt ein flüchtiges Öl dar, Kp. ea. 0°, nicht mischbar mit W., nicht angreifbar von W.; D. zwischen 126 u. 129. Mol.-Gew. des Gases ungefähr 256. Vff. nehmen an, S₂F₁₀ mit dem Mol.-Gew. 254 gewonnen zu haben. (Nature, London 131. 763. 27/5. 1933.)

E. HOFFMANN.

haben. (Nature, London 131. 763. 27/5. 1933.)

E. HOFFMANN.

S. I. Wolfkowitsch und D. L. Zirlin, Die Oxydation von Ammoniumsulfit und die Gewinnung von Ammoniumsulfat aus gasförmigem Schwefeldioxyd, Ammoniak und Wasserdampf. (Vgl. C. 1933. I. 3406, 3407.) Unter Verwendung der bekannten therm. Daten wird gezeigt, daß die Gleichgewichtskonstante für die Rk. der Bldg. von festem (NH₄)₂SO₃ aus gasförmigem SO₂, NH₃ u. H₂O bei erhöhten Tempp. rasch ansteigen muß u. daß bei 180° das Sulfit zur Hälfte zerfällt. Die Gleichgewichtsunters. der Oxydation des Sulfits durch O₂ zeigt dagegen, daß die Rk. bei hohen Tempp. vorgenommen werden muß. Für die Bldg. von (NH₄)SO₄ aus NH₃, SO₂, W.-Dampf u. O₂ konnte ermittelt werden, daß die Rk.-Geschwindigkeit bei Temp.-Steigerung wächst, wobei die günstigste Rk.-Temp. etwa 500° beträgt. Die Rk. ist somit entweder mit der Oxydation von SO₂ zu SO₃ ident. oder nahe verwandt. — Die experimentelle Unters. der Oxydation von (NH₄)₂SO₃-Lseg. zeigte, daß bei gegebener Konz. u. Temp. die Menge des oxydierten Sulfits derjenigen der durchgeströmten Luft proportional ist, wobei jedoch der Oxydationsgrad um so größer ist, je langsamer der Luftstrom ist.

Mit der Temp. steigt einerseits die Oxydierbarkeit, andererseits vergrößern sich die Verluste. Die optimale Rk. Temp. liegt bei 70°. — Die Unters. des Einflusses eines Zusatzes von $CuSO_4$, metall. Se, techn. V_2O_5 , Braunstein, Cr_2O_3 , KCl u. KNO_3 zu der Sulfitlsg. zeigte, daß nur $CuSO_4$ u. Braunstein schwache katalyt. Eigg. besitzen, während Se u. KNO3 wahrscheinlich negative Katalysatoren sind. Weiter zeigten Verss. mit Glasperlen, Kieselsäuregel u. Quarzit, daß eine Vergrößerung der Oberfläche auf den Oxydationsprozeß einen oxydationsbeschleunigenden Einfluß ausübt. Die Prüfung des Einflusses von Gips auf die Oxydation der Sulfitlsg. zeigte, daß sich das CaSO4 zum Teil in CaSO3 umsetzt u. daher für die techn. Verwendung als nicht brauchbar erscheint. — Festes (NH₄)₂SO₃ wird bei 20° nur sehr wenig durch Luft oxydiert, erst bei 60 bzw. 70° ist die Oxydationsgeschwindigkeit beträchtlich, wobei das Maximum nach 2 bzw. 3 Stdn. erreicht wird. Gleichzeitig findet auch eine Erhöhung des Sulfatgeh. infolge der Zers. des Sulfits statt. Das Oxydationsmaximum von 30-35% kann darauf zurückgeführt werden, daß das gebildete Sulfat die Sulfitkrystalle mit einer luftundurchlässigen Kruste umhüllt, die die vollständige Oxydation verhindert. - Oxydationsverss. mit einer elektr. Staubkammer zeigten die Möglichkeit einer vollständigen Ausnutzung von NH3 u. SO2, eine vollständige Niederschlagung des Nebels auf elektrostat. Wege u. wider Erwarten eine niedrige Oxydationsausbeute infolge Einw. der elektr. Entladung, aus welchem Grunde das Rk. Prod. ein Sulfit-Sulfatgemisch mit vorherrschendem Sulfit darstellt. (Z. anorg. allg. Chem. 211. 257 bis 271. April 1933. Moskau, Inst. f. Düngerforsch., Technolog. Lab.) KLEVER.

E. Berl, K. Winnacker und H. H. Saenger, Über die "blaue Säure". Entgegnung auf eine unter diesem Titel von W. Manchot veröffentlichte Arbeit. Manchot (C. 1933. I. 1917) hatte im Anschluß an Verss. der Vff. (C. 1932. II. 3453) über eigene Verss. zur Bldg. der "blauen Säure" berichtet u. dabei die Möglichkeit ihrer Bldg. aus H_2SO_4 u. NO allein bezweifelt. Vff. gehen im einzelnen auf die Angaben von Manchot ein u. stellen fest, daß im Gegensatz zu seiner Auffassung um so weniger N_2O_3 bzw. SO_5NH entsteht, je mehr violette Säure gebildet wird, daß also die Ggw. von N_2O_3 bzw. SO_5NH oder SO_2 zur Bldg. von violetter Säure nicht erforderlich ist u. die von Manchot angegebene Formel $SO_2NH \times NO$ nicht richtig sein kann. Die Angabe, daß violette Säure aus $100^0/_0$ ig. H_2SO_4 u. NO unter Druck entsteht, wird aufrechterhalten. Die Rk. erfolgt nach x $H_2SO_4 + y$ NO \Rightarrow $(H_2SO_4)_X \cdot (NO)_Y$. (Z. anorg. allg. Chem. 211. 379-84.21/4.1933, Darmstadt, T. H., Chem.-techn. u. elektrochem. Inst.) R. K. Mü

L. Cambi, Die Konstitution der "blauen Säure" und die Bleikammerreaktionen. Im Anschluß an Mitteilungen von Berl u. Mitarbeitern (C. 1932. II. 3453) u. von Manchot (C. 1933. I. 1917) stellt Vf. fest, daß NO anscheinend allgemein zur Bldg. von Additionsverbb. mit Säuren befähigt ist (vgl. auch die Rk. mit HCl, Rodebush u. Yntema, C. 1923. III. 1303). Als Zwischenrk. wird 2 NO + H₂O = HNO₂ + HNO angenommen, die auch bei der Rk. des NO mit KOH unter Bldg. von N₂O u. bei der Bldg. von Nitrosohydroxylamin mit Organometallen zugrundeliegen dürfte. Auch bei der Zers. der "blauen Säure" nach Berl scheint intermediär HNO gebildet zu werden. Die von Manchot angenommene Formel HSNO₅·(NO)_n für die "blaue Säure" hält Vf. für unwahrscheinlich. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 204—06. 5/2. 1933. Mailand, Univ., Inst. f. techn. Chemie.)

Don M. Yost und William E. Stone, Die komplexen Ionen, gebildet aus Jodcyan und Cyanid-bzw. Jodidionen. Dampfdruck, freie Energie und Dissoziation von Jodcyan. Vff. untersuchen die Stabilität der Ionen J(CN)₂-u. J₂CN-, ferner die Dampfdrucke u. die Löslichkeiten von JCN u. die Dissoziation von JCN in J₂ u. C₂N₂. Es werden die Verteilungskoeff. von JCN zwischen CCl₄ einerseits u. W., wss. KJ-Lsgg. u. wss. KCN-Lsg. andererseits bestimmt. Mit deren Hilfe wird die Gleichgewichtskonstante der Rk. JCN (aq.) + H⁺ + J⁻ = HCN (aq.) + J₂ (aq.), die von KOVACH (C. 1912. II. 598) bestimmt worden ist, neu berechnet. Für die freie Bldg.-Energie von festem JCN ergeben sich 42 010 cal. Die Dampfdruckmessungen an festem JCN, die zwischen 25 u. 100° durchgeführt wurden, lassen sich durch die Formel log $p_{mm} = -13$ 940/2,3026 RT + 10,225 wiedergeben. Die freie Bldg.-Energie des gasförmigen JCN wird zu 45 940 cal berechnet. Verss., die Gleichgewichtskonstante der Rk. JCN $g = \frac{1}{2}$ J₂ g + $\frac{1}{2}$ C₂N₂ g zu bestimmen, führten zu keinen reproduzierbaren Resultaten; es wurden bei den Verss. keine Gleichgewichte erreicht, u. es zeigte sich, daß gasförmiges J₂ u. C₂N₂ nicht unter Bldg. nennenswerter Mengen JCN reagieren. Diese u. andere Tatsachen führen zu der Vermutung, daß die Entropie des C₂N₂ wahrscheinlich nicht, wie

das von einigen Autoren vermutet wird, negativ ist. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1889—95. Mai 1933. Pasadena, California, Chem. Lab., California Inst. of Technology.) JUZA.

A. Ch. Vournasos, Die heteroplexen, antimontribromidhaltigen Verbindungen. (Vgl. C. 1932. I. 1642.) In Analogie zu den früher beschriebenen Homoplexverbb. des SbBr₃ (l. c.) werden verschiedene heteroplexe Verbb. desselben untersucht. Diese leiten sich von anderweitig zu beschreibenden komplexen Säuren ab, deren Reindarst. ein Beweis für die Hypothese über den Bau der SbBr₃-Komplexe ist. — Kaliumantimonbromjodid, K₂Sb₃Br₉J₂. Aus KJ u. SbBr₃ in Aceton in der Wärme; hexagonale Prismen. — Quecksilberantimonbromjodid, HgSb₆Br₁₈J₂. Aus HgJ₂ u. SbBr₃ in Bzl. Monokline Pyramiden. — Kaliumantimonbromfluorid, K₂Sb₃Br₉F₂. Aus KF u. SbBr₃ in Aceton unter Zusatz von HBr. Seidenglänzende, gelbe Krystalle. — Strontiumantimonbromchlorid, SrSb₃Br₉Cl₂·6 H₂O. Aus SrCl₂·6 H₂O u. SbBr₃ in Aceton. Krystalline, sehr hygroskop. Nadeln. — Kaliumantimonbromrhodanid, K₂Sb₃Br₉(SCN)₂. Aus KCNS u. SbBr₃ in Aceton in der Kälte. Gelb, krystallin, gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. — Kaliumantimonbromnitrat, K₂Sb₃Br₉(NO₃)₂. Aus KNO₃ u. SbBr₃ in Aceton u. unter Zusatz von HBr in der Wärme. Glänzende, gelbe Krystalle. — Natriumantimonbromazid, NaSb₃Br₉N₃. Aus NaN₃ u. SbBr₃ im Verhältnis 1:3 in Aceton. Glänzend krystalliner Staub. (Praktika 7. 227—32. 1932.)

F. François, Über die Fällung des Antimonjodids und seine Hydrolyse. Die Bldg. eines roten Nd. von SbJ₃ nach Mazuir (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 2 [1920]. 9) aus SbCl₃ u. KJ in Ggw. von H₂SO₄ (zweckmäßig ¹/₃₀ g-Mol SbCl₃ u. 3 g-Mol H₂SO₄ im l) wird bestätigt. H₂SO₄ wirkt hierbei dehydratisierend, andere Säuren, außer konz. H₃PO₄, rufen die Bldg. eines Nd. nicht hervor. Bei ungenügender Konz. der H₂SO₄ wird ein orange gefärbter Nd. erhalten, der teilweise hydrolysiertes SbJ₃ darstellt. Durch 14-tägiges Schütteln verschiedener Mengen SbJ₃ mit dest. W. oder 0,1—0,6-n. HJ im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temp. werden Hydrolyseprodd. erhalten, unter denen sich jedoch nur 2 Sb₂O₃ SbJ₃ nachweisen läßt. Bis zur Bldg. von Sb₂O₃ schreitet die Hydrolyse nicht fort. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1398—1400. 8/5. 1933.)

G. Gire, Thermische Zersetzung der Magnesiumsilicide. (Vgl. C. 1932. I. 3045.) Die Rk. zwischen Si u. Mg beginnt bei 450° unter starker Vol.-Ausdehnung u. führt zur Bldg. von schieferblauem Mg₂Si. Dieses zers. sich beim Erhitzen auf 550° unter Hinter-lassung von grauschwarzem Mg₃Si₂, das bei 650° sich zu zers. beginnt. Ob dabei MgSi entsteht, läßt Vf. dahingestellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1404—06. 8/5. 1933.)

René Arditti, Untersuchung des Systems H_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O . Nach Verss, des Vfs. läßt sich zwischen 0 u. 80° der $MgSO_4$ -Geh. y_t in 100 g rein-wss. Lsg. bei t° durch die Gleichung $y_t = (26.8 + 0.47 \, t)/(126.8 + 0.47 \, t)$ wiedergeben. Vf. bestimmt die Löslichkeitsisothermen des Systems H_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O bei 0, 19 u. 35.5° . Die Diskontinuitäten der Kurven entsprechen den Änderungen der festen Phase $MgSO_4 \cdot 7H_2O \longrightarrow MgSO_4 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow MgSO_4 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow MgSO_4 \cdot H_2SO_4 \longrightarrow MgSO_4 \cdot H_2SO_4$. Bei denselben H_2SO_4 -Konzz. werden auch Änderungen in der inneren Reibung u. der D. der fl. Phase festgestellt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1388—90. 8/5. 1933.)

R. K. MÜLLER.

A. Fouchet, Über die Peroxydation des Cers. Vf. kritisiert die Arbeit von Lortie

A. Fouchet, Uber die Peroxydation des Cers. Vf. kritisiert die Arbeit von LORTIE (C. 1931. I. 1257) mit der Feststellung, daß nach den klass. Forschungen von A. Job unter den von Lortie beschriebenen Bedingungen Peroxydation zu Ce^{vi} nicht vorliegen könne. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 218—21. März 1933.) R. K. MÜLLER.

Félix Trombe, Darstellung von eisen- und siliciumfreiem metallischem Neodym. In einer analogen Anordnung, wie sie zur Darst. von La verwendet wurde (vgl. hierzu C. 1932. II. 350), konnte durch Elektrolyse eines Bades von 60% wasserfreiem NdCl₃, 35% KCl u. 5% gefälltem CaF₂ bei 1040—1060% mit 8—16 V u. einer Stromdichte von 9—10 A/qcm prakt. reines Nd gewonnen werden. Der Si-Geh. des Prod. beträgt bei Anwendung eines Quarztiegels 0,6% u. bei Anwendung eines Flußspattiegels 0,05% der Fe-Geh. ist 0,02%. Die D. ist in CCl₄ 6,94 u. die Brinellhärte beträgt 60 kg/qmm. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 704—06. 6/3. 1933.)

KLEVER.

W. S. Sebborn, Untersuchungen über die spontane Oxydation von Zink und die Natur des "pyrophoren" Zinks. Wenn Zn, das aus NaOH-haltigen Lsgg. durch Elektrolyse bei großer Stromstärke schwammig niedergeschlagen wird, nach Abpressen der Feuchtigkeit an der Luft liegen gelassen wird, dann erfolgt unter beträchtlicher

Wärmeentw. eine Rk.; schließlich wird das Zn unter Aufglühen zu ZnO oxydiert. Die Verss. des Vfs. ergoben, daß fein verteiltes Zn — Zn-Staub oder elektrolyt. Zn-Schwamm — nach Befeuchtung mit 10°/ojg. NaOH stets pyrophor wird. Das Aufglühen erfolgt nach etwa ¹/₄ Stde. Notwendig für das Eintreten der Rk. ist Ggw. von NaOH oder KOH (Carbonat u. NH₃ wirken nicht), von Feuchtigkeit u. von O₂. — Da 100 cem 10°/ojg. NaOH etwa 1 g ZnO zu lösen vermögen, kann das Eintreten der Rk. bei pyrophorem Zn so erklärt werden: NaOH löst den Film aus Oxyd u. Hydroxyd von der Oberfläche des Metalls unter Bldg. von Zinkat. Durch die Wärmetönung dieser Rk. u. die Entfernung des Schutzfilmes wird nun Zn durch Luft oxydiert; das gebildete Oxyd löst sich wieder in NaOH, so daß die Rk. fortschreiten kann, bis die steigende Wärmentw. zum Aufglühen führt. — Bei Cd erfolgt unter gleichen Umständen die gleiche Rk. mit stark verringerter Heftigkeit. Bei Cu, Pb u. Al treten nach gleicher Behandlung diese Effekte nicht auf. (Trans. Faraday Soc. 29. 659—63. Mai 1933. London, The Sir John Cass Techn. Inst.)

Pierre Dubois, Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Permanganat. Die Einw. von H₂O₂ auf KMnO₄ führt im allgemeinen unter verschiedenen Rk.-Bedingungen nicht zu Oxyden bestimmter Zus. Man erhält in alkal. Lsg. (p_H ca. 4,2) einen Nd. mit MnO_{1,58}, aus dem durch elektrolyt. Waschung ein Prod. der Zus. (K₂O)_{0,167}MnO_{1,58} entsteht. Auch in neutraler u. saurer Lsg. werden Ndd. mit MnO_{1,588} gebildet. Ein Prod. ähnlicher Zus. (MnO_{1,57}) hat Vf. früher (C. 1932. II. 1423) durch Red. von KMnO₄ mit MnSO₄ erhalten. Die Unters. wird fortgesetzt. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1401—03. 8/5. 1933.)

R. K. MÜLLER.

Wallace M. Mc Nabb und Harry A. Alsentzer jr., Die Krystallform einiger Kobaltammine der Dinitritoreihe. (Vgl. C. 1933. I. 2435.) Folgende Verbb. wurden dargestellt u. mit dem Zweikreisgoniometer untersucht: I,6- $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]J$, hexagonal; I,6- $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]_2CrO_4$, tetragonal; I,2- $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]_2CrO_4$, tetragonal; I,2- $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4]_2CrO_4$, monoklin. Winkeltabellen; Habituszeichnungen. (Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. [Abt. A d. Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr.] 85. 297—304. April 1933. Philadelphia [Pa.], Univ. of Pennsylv., Chem. Dept.)

Manly M. Windsor und Arthur A. Blanchard, Nickelcarbonyl. Eine Untersuchung seiner Bildung aus Nickelsulfid und Kohlenoxyd. Vff. wiederholen Verss. von MANCHOT u. GALL (C. 1929. I.1911) u. suchen die beste Darst.-Methode für Nickelcarbonyl zu finden u. in den Rk.-Mechanismus Einblick zu erhalten. Es werden Verss. durchgeführt, bei denen die Konz. von Nickelsulfat, Natriumsulfid u. NaOH variiert werden. Das Rk.-Gefäß wird mit CO gefüllt bei Zimmertemp. bestimmte Zeit geschüttelt. Um die Menge des entstandenen Nickelcarbonyls zu bestimmen, wird es in einem h. Spiralrohr zers. u. das niedergeschlagene Ni gewogen. Die Ergebnisse sind tabelliert, das Maximum der Ausbeute liegt bei einer Lsg., die 1,5-n. an NaOH ist. Vff. halten die Bldg, von Nickelcarbonyl nach der beschriebenen Methode für eine direkte Synthese gleichlaufend der Darst. aus CO u. feinverteiltem, metall. Ni. Nickelsulfid ist teilweise dissoziiert in Ni u. S. NaOH bewirkt Herabsetzung der S-Konz. u. Erhöhung der Ni-Konz. Es ist eine 2. Methode zur Best. der Niekelcarbonylausbeute beschrieben, wobei der Verbrauch an CO gemessen wird, d. h. Best. der Druckabnahme, denn 4 Voll. CO ergeben 1 Vol. Nickelcarbonyl. Stärkere OH-Ionenkonz. begünstigt unter katalyt. Mitwirkung des Ni-Carbonyls die Rk.: CO + H₂O ---> CO₂ + H₂. Bei Ersatz der Sulfide durch Selenide bildet sich ebenfalls Ni-Carbonyl, doch sind die Ausbeuten schlechter. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1877—83. Mai 1933. Cambridge, Massachusetts, The Research Lab. of Inorganic Chem., Massachusetts Inst. of Technology.) GAEDE.

J. Krustinsons, Über die Herstellung des normalen Nickelcarbonats nach Senarmont und über die Bildung fester Lösungen von Nickelchlorür in Nickelcarbonat. Die Herst. des n. NiCO₃ nach SENARMONT durch längeres Erhitzen (6—40 Stdn.) von wss. NiCl₂-Lsgg. (in 20 cem Lsg.: 4 bzw. 6 g NiCl₂, bzw. gesätt. an NiCl₂) mit CaCO₃ (1 bzw. 4 g CaCO₃) im zugeschmolzenen, luftleeren oder lufterfüllten Bombenrohr auf 160° führt immer zu einem Carbonat, das beträchtliche Mengen Chlor enthält. Sowohl die chem. Analyse, als DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigen, daß sich feste Lsgg. von NiCl₂ in NiCO₃ (m-NiCO₃ + n-NiCl₂) bilden. Der Geh. an NiCl₂ ist um so größer, je konz. die zur Herst. des Präparates angewandte NiCl₂-Lsg. ist. Verschiedene Erhitzungsdauer u. Änderung der CaCO₃-Konz. verschieben das Molverhältnis NiCl₂: NiCO₃ nicht. m-NiCO₃ + n-NiCl₂, ein feines, grünes Pulver, löst sich bei Zimmertemp. äußerst schwer in konz. HCl u. HNO₃, leicht beim Erhitzen, bei längerer Behandlung

ist es auch l. in konz. NH₃. n.CoCO₃ läßt sich im Gegensatz zu n.NiCO₃ nach der Methode von Senarmont leicht rein darstellen. (Z. anorg. allg. Chem. 212. 45—48. 13/5. 1933. Riga, Physikal.-Chem. Labor. d. Univ.)

E. HOFFMANN.

H. Pélabon, Die Einwirkung des weißen Phosphors auf Kupfer(2)salze und des Kupfers auf weißen Phosphor in Gegenwart von Wasser. Der beim Eintauchen von weißem P in CuSO₄-Lsg. zunächst gebildete schwarze Nd. wird durch Schütteln einer Lsg. von P in CS₂ oder Bzl. mit CuSO₄-Lsg. in größerer Menge dargestellt; die Analyse ergibt annähernd die Zus. Cu,P (auf 9 Cu 1,62—1,7 P). Bei weiterer Einw. wird H₂PO₄ u. in geringerer Menge H₂PO₃ gebildet, SO₂ konnte nicht nachgewiesen werden. In Cu"-Lsgg., deren Konz. einen gewissen Mindestwert überschreitet, tritt nach Bldg. des schwarzen Nd. Ausscheidung von Cu-Krystallen bis zur völligen Entfärbung der Lsg. ein. Die in stark verd. Cu"-haltiger Lsg. den P umgebende braune Wolke kann zum empfindlichen Nachweis von Cu" verwendet werden. In verd. Säure oder in W. löst sich ein eingetauchtes Cu-Blech bei Ggw. von weißem P u. Luft bzw. O₂. Man kann auf diesem Wege bei längerem Stehenlassen Cu in Form schöner dünnster Blättchen von lachsroter Farbe erhalten. Ag' verhält sich ähnlich wie Cu", der zunächst entstehende schwarze Nd. wandelt sich allmählich in graues metall. Ag um; bei Anwendung einer großen Stange P erfolgt Ausscheidung eines glänzenden weißen Nd. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 260—64. März 1933.)

Adrien Karl, Über die Darstellung von Metallwolframaten. Bei der Darst. von Metallwolframaten durch Schmelzen von Alkaliwolframat mit Metallchlorid ist als zweckmäßig ein Zusatz von NaCl vorgeschlagen worden. Vf. stellt fest, daß schm. NaCl

auch stark geglühtes WO3 löst entsprechend der Gleichung:

Statt NaCl können auch NaBr, KCl, KBr oder LiCl verwendet werden. Ein Überschuß von WO₃ über die Zus. des Wolframats wird bei Lsg. der Schmelze in W. ungel. wieder erhalten. Der Umweg über die Alkalischmelze bei der Darst. von Wolframaten erscheint daher unnötig. Man kann WO₃ mit der doppelt äquivalenten Menge NaCl u. der berechneten Menge des Oxyds oder Carbonats des betreffenden Metalls schmelzen. Vf. hat in dieser Weise die Wolframate von Cd, Zn, Mn, Fe, Ca, Ba u. Sr in krystallin. Form erhalten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1403—04. 8/5. 1933.) R. K. Mü.

Ida Noddack u. Walter Noddack, Das Rhenium. Leipzig: L. Voss 1933. (VIII, 86 S.) gr. 8°. nn. M. 7.80.

D. Organische Chemie.

Jakob Meisenheimer und Oskar Dorner, Über die Absorptionsspektren von Oximen. Durch die Verss. der Vff. sollte gezeigt werden, welche sicheren Schlüsse man aus den Absorptionsspektren der Oxime auf ihre Konst. u. die ihrer Derivv. ziehen kann, u. geprüft werden, ob der Begriff der relativen Stabilität stereomerer Oxime mit Hilfe der Spektren präzisiert werden könnte. Bei den aliphat. Oximen verschwindet die Ketonbande (Maximum 270-280 mµ), bei den aromat. Oximen ist die starke Bande bei 250 m μ (log $\varepsilon = 4,0-4,3$), die Hauptultraviolettbande des Bzl., vorhanden; die zweite Ultraviolettbande des Benzols, die beim Benzaldehyd, Benzophenon u. Acetophenon noch da ist, gibt sich hingegen nur in einer Ausbauchung der Absorptionskurve an dieser Stelle zu erkennen, u. im Gebiet der eigentlichen Carbonylbande ist mit Ausnahme der p-Nitroverbb. kaum Absorption zu beobachten. Im Gegensatz zu den Oximen zeigt Benzophenonimid eine Absorption, die der des Benzophenons sehr ähnlich ist. — Die isomeren Oxime sind einander sehr ähnlich, die Kurven laufen nebeneinander oder kreuzen sich. Nur bei den o-Oxy- u. p-Nitrobenzophenonoximen hat das Isomere, das das OH in Nachbarschaft zum nichtsübstituierten Kern enthält, ein charakterist. Absorptionsband (log $\varepsilon=3,6$ bei 310 m μ , bzw. log $\varepsilon=4,1$ bei 310 m μ). Bei den p-Nitrobenzophenonoximen sind auch die stereomeren Kalisalze voneinander in der Absorption sehr verschieden. Die Beobachtungen sprechen für die herrschende Auffassung von der Natur der Oximisomerie. In der Reihe Benzophenonoxim, p-Chlor-, p-Methoxy-, p-Oxy- u. p-Nitrobenzophenonoxim tritt eine Rotverschiebung ein (vgl. K. L. WOLF u. HEROLD, C. 1931. II. 1534). Die o-Oxybenzophenonoxime passen nicht gut in diese Reihe. — Wie bei den Aminbasen u. dem Ammoniak selbst absorbieren die Chlorhydrate von Acetoxim u. Cyclohexanonoxim schwächer als die freien Oxime, während bei den aromat. Oximen die Sache umgekehrt ist: Die Benzolbande im nahen Ultraviolett u. die Carbonylbande geben eine einzige kräftige Bande (log 2 ~ 4,0);

diese Halochromie entspricht der bei den Ketonen selbst u. bei den Oxy- u. Alkoxyketonen zu beobachtenden. Durch die Nitrogruppen werden die bas. Eigg, der Oxime stark geschwächt: in A. u. in 2-n. alkoh. HČl absorbieren die p-Nitrobenzophenonenoxime u. p-Nitrobenzaldoxime etwa gleich. — Die O-Methyläther haben dieselbe oder eine etwas nach Rot verschobene parallele Absorptionskurve wie die freien Oxime. Sie können keine Salze bilden. Es ergibt sich aus dieser Übereinstimmung, daß die freien Oxime vorwiegend in der Oxim-, nicht der tautomeren Aminoxydform vorliegen. Die N-Äther hingegen absorbieren viel stärker als die Oxime - nach Rot verschobene starke Bande -, sehr ähnlich den Alkalisalzen (bei diesen haben die p-Nitroverbb. eine stärkere Rotverschiebung als die entsprechenden N-Äther). Es ist wohl zu schließen, daß sich die Alkalisalze von der Aminoxydform der Oxime ableiten. Beim Übergang der N-Methyläther in ihre Chlorhydrate wird die Absorption geschwächt: beim Benzaldehyd ist die Kurve des N-Methylätherchlorhydrats ident. mit der der Chlorhydrate der beiden Oxime, beim Benzophenon liegt sie zwischen der Kurve des Oximchlorhydrats u. des freien N-Methyläthers. Letzterenfalls ist also Ersatz von H am N durch CHmit der n. Farbvertiefung verbunden. - Es war bekannt, daß die Alkalisalze des labileren α-Benzilmonoxims tiefer farbig sind als die der β-Verb.; dasselbe ist von MEISENHEIMER (C. 1929. I. 1934) bei den Monoximen der drei Methylbenzile gezeigt worden: stets ist das α -Monoximsalz tiefer farbig als das β -Monoximsalz. Die einzige Ausnahme (α2-Monoxim des 2-Methylbenzils) ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß hier u. nur hier die β2-Form labiler ist als die α2-Form. Bei den Benzilmonoximen selbst bestätigte sich die Regel, daß die größere Stabilität mit der schwächeren Lichtabsorption verknüpft ist: das (instabile) α-Oxim absorbiert im ganzen Bereich stärker als das \(\beta\)-Oxim. Auch bei den beiden Isonitrosocamphern absorbiert die stabilere Form schwächer — es ist hier die a-Form; das gleiche gilt für die beiden Benzoinoxime. Bei den aromat. Aldoximen ist es ebenso, wenn man berücksichtigt, daß die Hauptbanden im mittleren Ultraviolett durch den Benzolkern bedingt sind u. daß der am weitesten nach Rot gelegene Teil der Kurve durch die NOH-Gruppe am stärksten beeinflußt wird: Ab 300 mµ ist in der Tat die Absorption des labilen Benzaldoxims überlegen (wenn auch bei kürzeren Wellen die stabile a-Form stärker absorbiert: Überschneidung bei 300 m μ). Das gleiche gilt für die Absorption der Alkalisalze (Überschneidung bei 327 m μ). Entsprechend der Tatsache, daß aromat. α -Aldoxime von konz. Salzsäure in β-Oxime umgewandelt werden, daß bei den Chlorhydraten also die Stabilitätsunterschiede verringert sind, absorbieren die beiden Benzaldoxime in 2-n. alkoh. Salzsäure gleich. Gleiches gilt für die p-Nitrobenzaldoxime (Überschneidungen bei 400 bzw. 460 m μ). Die Unters. der Benzophenonderivv. war deshalb besonders wichtig, weil hier eine chem. Entscheidung der Stabilität nicht möglich ist: beim p-Chlorbenzophenonoxim absorbiert das labile β -Oxim — das beim Erhitzen auf 100° freiwillig in das α-Isomere übergeht — u. sein K-Salz bei längeren Wellen stärker als das Isomere bzw. dessen Salz. Auch die Behauptung (BRADY u. METHA, C. 1925. I. 500), daß das α -Oxim des p-Nitrobenzophenons stabiler ist, weil mit Acetanhydrid oder C_6H_5NCO das β -Oxim Derivv. der α -Form liefert, konnte spektroskop. bewiesen werden (Oxim, K-Salz, O- u. N-Methyläther). In der Reihe der Oxybenzophenone ist bekannt, daß das α - o- u. p-Oxim mit h. KOH in die β -Formen übergeht, während letztere mit Ameisensäure oder HCl die a-Formen liefern. Dem entsprechen folgende Befunde: die freien o-Oxybenzophenonoxime zeigen zwar bei kürzeren Wellen wechselnde Stärke der Absorption, ab 348 mu aber absorbiert die — nach obigem in saurer Lsg. instabile β-Form stärker; in der alkal. Lsg. ist die hier labile α-Form die stärker absorbierende. Ebenso besitzt bei den p-Oxybenzophenonoximen die β-Verb. die größere Absorption, nur in alkal Lsg. — ab 380 mμ — die α-Form. Unklar sind die Verhältnisse bei den p-Methoxybenzophenonoximen; chem. scheint wenigstens in saurer Lsg. die β -Form stabiler zu sein, aber die freien Oxime u. ihre Alkalisalze zeigen fast ident. Absorption; ersterenfalls absorbiert das β -Oxim ziemlich durchweg stärker, letzterenfalls von 340 m μ ab nach längeren Wellen zu. Die Chlorhydrate haben ident. Absorptionskurven. In allen anderen Fällen besitzen die labilen Oximformen im Gebiet größerer Wellenlängen (Eigenabsorption der NOH -Gruppe) stärkere Absorption. - Aus der Reihe fallen die Benzildioxime. Das äußerst labile γ-Oxim absorbiert zwar stärker als das α-Oxim (als K-Salz wenigstens ab 390 m μ). Aber das β -Oxim, das stabilste von allen, besitzt in alkal. Lsg. kein anderes Spektrum, als freies Oxim sogar ein höheres Absorptionsvermögen als das α-Isomere. Auch in Py. blieb die Absorption des α -Oxims hinter der des β -Oxims zurück, welch

letzteres sogar noch ein neues Absorptionsband besitzt. - Das verwendete Acetonoxim (aus PAe. F. 60-61°) war nicht so zersetzlich, wie Ölander (C. 1927. II. 2258) angibt; Cyclohexanonoxim (aus PAe. F. 88°) zerfällt in 2-n. HCl sehr rasch. — α-Benzaldoxim, aus PAe. F. 36°, β-Verb. aus PAe. F. 132°. Ultraviolette Bestrahlung lagert nicht um, auch Stehen in 10% aig. Kalilauge die β-Verb. nicht. Der N-Methyläther (aus PAe. F. 84°) wird durch Licht etwas zers. — α-p-Nitrobenzaldoxim, aus W. F. 129°, nicht 133° (FORSTER u. DUNN, J. chem. Soc. London 95 [1909]. 430), β-Verb. F. 177° (aus Essigester, nicht 184°). Nur letzteres wird von Kalilauge verändert. — β -p-Nitrobenzaldoxim-N-methyläther, aus A. F. 210°, wird von 2-n. HCl sehr rasch zers. p-Chlorbenzophenonoxime aus wss. A. F. 158-159 bzw. 97°. - p-Methoxybenzophenonoxime aus A. F. 146 bzw. 1180. - p-Oxybenzophenonoxime: α-Form, aus A. F. 159°, aus dem Keton mit Hydroxylaminchlorhydrat u. Na-Acetat in wss. A. β-Form, aus dem α-Isomeren durch Kochen mit KOH, aus Bzl. F. 83°. — α-o-Oxybenzophenonoxim, Darst. nach Kohler u. Bruce (C. 1931. I. 3234), aber am W.-Bad. \$\beta\$-Verb.. aus Tetrachlorkohlenstoff F. 142°, aus der α-Form mit 20°/0 ig. Kalilauge (nicht Natronlauge). Eine Trennung der Isomeren gelingt am besten mit 50% jeg. Methanol (β-Oxim II.). — α-Isonitrosocampher F. 154° (aus Lg. u. Bzl.), β-Form F. 115—116° (aus Lg.). α-Benzildioxim, aus Dioxan F. 240°; γ-Form, F. 157°, geht beim Stehen in $10^{\circ}/_{0}$ ig. KOH z. T. in das β-Isomerc über; β-Form, F. 209—210°, aus A., wird in Dioxanlsg. durch Erhitzen auf $180-200^{\circ}$ im Rohr (2 Stdn.) nicht in die α-Form verwandelt.

(Liebigs Ann. Chem. 502. 156—74. 28/4. 1933. Tübingen, Univ.)

H. Gordon Rule, Eleanora B. Smith und John Harrower, Untersuchungen über Lösungsmittelwirkungen. 6. Mitt. Das optische Drehvermögen von β-Octanol, (+)-Amylalkohol und ihren Derivaten. (5. vgl. C. 1932. II. 3548.) Vff. hatten in den früheren Mitt. gezeigt, daß die Drehwerte opt. akt. Ester in Lsg. mit dem Dipolmoment des Lösungsm. zusammenhängen. Da nach der KUHNschen Theorie der opt. Aktivität die Drehgröße mit Lage u. Zirkulardichroismus der Absorptionsbanden der betreffenden Verb. zusammenhängt, ist obiger Befund ursächlich mit der Feststellung von SCHEIBE (C. 1927. I. 980) verknüpft, daß die typ. Ketonbande mit steigender Polarität des Lösungsm. kontinuierlich nach dem Ultravioletten hin wandert. — Vf. hatten weiter gezeigt (RULE u. Mc LEAN, C. 1932. II. 672), daß die Änderungen der Drehung eines akt. Esters in einem Gemisch von Bzl. u. einem Alkohol bei verschiedenem Verhältnis des Lösungsm.-Gemisches zurückzuführen sind auf die entsprechenden Änderungen im Polarisationsgrad des verwendeten Alkohols. - Vff. haben nunmehr eine Reihe von sek. β-Octyl- u. (+)-Amylderivaten untersucht: Die Alkohole, Halogenide u. Methyläther in beiden Fällen, ferner 2-Nitrooctan, (+)-Amyl-o-toluat, die β-Octylester der o., m., p-Toluylsäure u. der drei Methoxybenzoesäuren, ferner Methyl-n-butylessigsäure, alles Verbb., die aus einem einzigen polaren Substituenten u. einem einfachen opt. akt. KW-stoff-Radikal aufgebaut sind. (Die angegebenen Zahlenwerte sind samtlich [M]5.16120.) — Beim Octylalkohol in aliphat. Lösungsmm. ergibt sich, daß die unpolaren Lösungsmm. die höchsten, die am stärksten polaren die niedrigsten Drehwerte zeigen. Wie beim Naphthalsäurementhylmethylester rangieren Methylenchlorid u. Chlf. ausnahmsweise unter den stark polaren Verbb.: In CS2 -20,3, in CCl4 19,4, in Hexan 19,1, Jodmethyl 17,1, Methanol 17,0, Essigsaure 16,6, Acetonitril 14,8, Chlf. 14,2, Methylenchlorid 1,61. Unregelmäßigkeiten von stärkeren Graden zeigen die aromat. Lösungsmm. — bei denen auch die KW-stoffe die am stärksten drehenden Lsgg. geben insofern, als Nitrobenzol Benzaldehyd u. Acetophenon sich unpolar verhalten vielleicht deshalb, weil eine koordinative Bindung zwischen Lösungsm. u. gelöstem Stoff sich ausbildet. Benzaldehyd -20,5, Benzol 19,2, Toluol 19,2, Anilin 18,8, Acetophenon 18,6, Nitrobenzol, 18,2, Anisol 18,1, Brombenzol 17,9, Chlorbenzol 17,8, Jodbenzol 17,8, Benzonitril 17,3. — Da homogen der verwendete β-Octylalkohol —15,3 dreht, ist anzunehmen, daß er weitgehend assoziiert ist. Verss. mit diesem Alkohol in Hexan u. Bzl. bei verschiedenen Konzentrationen zeigen entsprechend den Effekt, daß mit steigender Verdünnung die Drehung steigt. Die Kurve [M]546120/Molenbruch an β -Octanol zeigt in Hexan ein sehr deutliches, in Bzl. ein schwaches Minimum (beim Molenbruch 0,35), das sicher mit den Veränderungen im elektr. Zustand der Alkoholmoll. in Lsg. zusammenhängt; beim Molenbruch 0,2 u. 0,7 zeigen sich in Hexan zwei deutliche Maxima. — Beim (+)-β-Octylmethyläther sollte man keine Assoziation erwarten. Da der homogene Äther (+13,1°) aber schwächer dreht als in unpolaren aliphat. Lösungsmm., ist zu folgern, daß im homogenen Zustand doch eine gewisse bevorzugte Ausrichtung der Moll. gegeneinander vorhanden ist. Mit Ausnahme einer Anomalie

wieder beim Chlf. u. Methylenchlorid ist bei den aliphat. Lösungsmm. die Beziehung zwischen Polarität des Lösungsm. u. Drehwert deutlich (beim Nitromethan ist das Vorzeichen umgekehrt.) Unter den aromat. Lösungsmin., die im allgemeinen stärker drehende Lsgg. liefern, nehmen die Halogenverbb. mit ihren hohen Drehwerten eine anomale Stellung ein: CCl₄ +17,5°, CS₂ +16,9, Hexan +13,7, Jodmethyl 11,9, Methanol 9,9, Essigsäure 9,35, Acetaldehyd 9,3, Acetonitril 8,3, Methylenchlorid 3,95, Chlf. 3,8, Nitromethan -0,35; Jodbenzol +27,6, Brombenzol +21,6, Bzl. +20,0, Chlorbenzol 19,2, Toluol 19,1, Anisol 18,6, o-Dichlorbenzol 18,6, Benzaldehyd 16,7, Benzonitril 15,4, Nitrobenzol 10,5 (die aromat. Lsgg. wurden mit einem nur 11,00 drehenden Methyläther hergestellt). - Octylchlorid u. Octylbromid verhalten sich in jeder Beziehung gleich: nicht nur sind die Drehwerte absolut größer — vor allem variieren sie dir ekt mit der Polarität des Lösungsm. (höchste Drehung im polarsten Medium). Unter den aromat. Lösungsmm. nimmt nur Jodbenzol nicht den erwarteten Platz ein, bei den aliphat, ist abnorm die geringe Drehung in Jodmethyl, die hohe in Methanol; wieder verhalten sich Chlf. u. CH₂Cl, unerwartet. (+)-\(\theta\) Cyclohexan 54,0, Methylenchlorid 53,3, Chlf. 52,7, Tetrachlorkohlenstoff 52,6, Jodmethyl 50,1, CS₂ 48,1; Benzonitril 55,0, Nitrobenzol 52,8, Benzaldehyd 51,6, o-Dichlorbenzol 49,6, Chlorbenzol 49,1, Brombenzol 48,3, Anisol 47,6, Toluol 46,2, Benzol 46,1, Jodbenzol 46,0. (+)-β-Bromoctan (homogen 78,7) in Acetonitril +85,8, Methanol 85,0, Nitromethan 82,9, Essigsäure 82,7, Hexan 80,5, Cyclohexan 77,3, Chlf. 77,3, CCl, 76,7, Jodmethyl 74,4, CS₂ 72,7; Benzonitril 78,7, Nitrobenzol 77,6, Benzaldehyd 76,2, o-Dichlorbenzol 73,1, Chlorbenzol 72,8, Brombenzol 71,5, Anisol 71,4, Toluol 69,8, Benzol 69,5, Jodbenzol 69,5, Mesitylen 69,3. — Da beim Verdünnen des homogenen linksdrehenden Octylchlorids mit unpolaren Fll., wie Vff. fanden, die Drehwerte wesentlich fallen, ist zu schließen, daß der n. Effekt der Orientierung der Moll. die Drehung erhöht. Da die Drehung der untersuchten Halogenide wesentlich durch die Halogenatome bedingt ist, folgt, daß die Orientierung der Moll. hier nach dem Schema (+ -) (+ -) erfolgen muß, wie es bei Alkoholen in unpolaren Medien bei mittleren Konzz. gelegentlich schon beobachtet worden ist. — Beim β-Nitrooctan haben Vff. folgendes festgestellt: Die durch Verdünnung mit Hexan erhaltenen Drehwerte liegen auf einer Horizontalen, die mit Bzl. erhaltenen auf einer Kurve, die bei kleinen Konzz. der Nitroverb. scharf ansteigt. Es folgt, daß die Drehung steigt, wenn der Assoziationsgrad sinkt u. daß Hexan auch bei starker Verd. nicht die Assoziate aus Nitroverb. zu zerstören vermag, wohl aber Bzl. In monomol. Zustand in Bzl. würde Mlsiel²⁰ für β-Nitrooctan schätzungsweise größer als 35° sein. Das Drehungs-Verdünnungsdiagramm von β-Nitrooctan stimmt mit dem Polarisations-Verdünnungsdiagramm von Nitrobenzol in der Form überein. Die in Lsg. gefundenen Drehwerte für (+)-β-Nitrooctan (Anisol 35,5, Chlorbenzol 31,5, Benzol 31,1, Nitrobenzol 27,2, Hexan 26,9, homogen 26,7) lassen sich deuten, wenn man den variierenden Assoziationsgrad mit gleichen Moll. oder solchen des Lösungsm. heranzieht. Beim Verdünnen mit dem ganz ähnlichen Nitrobenzol tritt naturgemäß keine wesentliche Änderung des elektr. Zustands der Nitrooctanmoll. ein. Das schwach polare Anisol kann, in großen Mengen angewandt, die Nitrooctan-Assoziate mehr oder weniger stark sprengen; das Maximum der Drehung ist aber deswegen nicht erreichbar, weil die Nitro- u. Methoxylgruppe sich assoziieren können. Chlorbenzol wirkt ebenso, ist aber stärker polar. Bzl. kann auch in verd. Lsgg. keine völlige Desaggregierung bewirken, Hexan gar keine. Mit diesen Überlegungen stimmen die Mol.-Gew.-Bestst. von MASCARELLI u. BENATI (Gazz. chim. ital. 39. II [1909]. 652) u. AUWERS (Z. physik. Chem. 12 [1893]. 689) überein. — Methylbutylessigsäure zeigt nur kleine Schwankungen der Drehwerte in den verschiedenen Lösungsmm., sicher wegen der Tendenz der Säuremoll. zur Assoziation miteinander oder mit Solvensmoll. Bei kleinen Konzz, steigt natürlich deshalb die Drehung etwas, wieder ist der Effekt in Hexan nicht merkbar. Es ist zu schließen, daß das Drehvermögen immer kleiner ist als entsprechend der monomol. Verb. in einem unpolaren Medium. — Bei den substituierten β -Octylbenzoesäureestern wurden stets die gleichen Veränderungen beobachtet: niedriges Dipolmoment geht parallel mit starker Drehung. Nitrobenzol u. Anisol zeigen kleine Anomalien bei den o- u. m-Verbb. o-Toluylsäure-β-octylester (m-Verb.; p-Verb.) in Cyclohexan +84,9 (+104,1; +114,7), in Mesitylen 76,5 (—; 115,8), in Bzl. 71,1 (95,8; 111,9), in Toluol 71,0 (101,5; 116,2), in Anisol 69,7 (106,9; 118,3), in Chlorbenzol 61,0 (92,7; 104,7); in Brombenzol 60,0 (91,9; 104,5), in Jodbenzol 54,5 (89,0; 102,4), in

o-Dichlorbenzol 57,2 (88,1; 97,7); in Benzaldehyd 56,4 (90,1; 101,3), in Benzonitril 56,8 (89,0; 99,3), in Nitrobenzol 63,9 (97,9; 98,9), homogen 81,2 (111,4; 122,5). — o-Methoxybenzoesäure-β-octylester (m-Verb., p-Verb.) in Cyclohexan — (+101,5; +124,9), in Mesitylen — (—; +129.2), in Bzl. +29.6 (91.4; 125.5), in Toluol 34.4 (98.4; 128.9); in Anisol 32,0 (104,4; 134,2); in Chlorbenzol 26,1 (90,0; 117,0); in Brombenzol 24,8 (89,0; 117,1); in Jodbenzol 18,7 (83,5; 116,0), in o-Dichlorbenzol 19,1 (87,8; 107,0); in Benzaldehyd 18,1 (88,4; 113,4); in Benzonitril 21,1 (88,1; 111,9); in Nitrobenzol 22,0 (92,0; 110,3); homogen 38,2 (111,4; 136,4). — Hervorzuheben ist, daß die schwach polare Methoxygruppe in der o-Stellung eine so starke Depressionswrkg, auf die Drehung (92°) des Benzoesaure-β-octylesters ausübt. Da die Drehung in polaren Lösungsmm. noch weiter abnimmt, kann der Lösungsm.-Einfluß nicht in einer Assoziation zwischen der Methoxylgruppe u. dem Solvens bestehen, der vielmehr die depressive Wrkg, des Methoxyls auf die Drehung wieder aufheben müßte. Die Wrkg. greift am Carboxyl oder — wahrscheinlicher — am Bzl. Kern an. — Daß keine Beziehung zwischen räumlicher Konfiguration von Derivv. des gleichen Systems u. der Drehungsbeeinflussung durch Lösungsmm. besteht, zeigen die folgenden Zahlen, die an Derivv. des Amylalkohols (primärer Alkohol; Asymmetriezentrum entfernt vom Hydroxyl) gesammelt wurden. Amylalkohol (homogen —5,45) in Bzl. —6,7, Toluol 6,6, Anisol 6,2, Chlorbenzol 5,7, Benzaldehyd 5,6, Benzonitril 5,5, Nitrobenzol 5,2. — Amylmethyläther (homogen +0,46°) in Bzl. +0,8, Toluol +0,9, Anisol +0,7, Benzonitril +0,1, Nitrobenzol -0,1. - Amylbromid (homogen 5,8), in Bzl. 6,8, Toluol 6,6, Anisol 7,2, Chlorbenzol 6,9, Benzonitril 6,3, Nitrobenzol 6,1.—o-Toluylsäureamylester (homogen +11,0) in Bzl. +10,1, Toluol 10,8, Anisol 11,1, Benzonitril 13,7, Nitrobenzol 14,8. Der Alkohol u. der untersuchte Ester erleiden eine Drehungsveränderung nach rechts mit steigender Polarität des Lösungsm., das Bromid u. der Methyläther nach links. — Unter den 15 untersuchten Octyl- u. Amylverbb. sind 4, bei denen die höchsten Drchungen in den polarsten Lösungsmm. erhalten werden. Die auch untersuchte Methylbutylessigsäure gehört ausgesprochen zu keiner von den beiden Gruppen, eher vielleicht zu den erwähnten 4 Substanzen. Betrachtet man eine einfache Verb. mit einem polaren Substituenten, so kann man über die durch Lösungsmm. bewirkten Veränderungen des inneren Feldes folgendes aussagen: Das von dem Liganden herrührende elektr. Feld ist einer der wichtigsten Faktoren für die Drehungsgröße; es wird modifiziert durch Veränderungen im Assoziationsgrad u. Assoziationsmechanismus zwischen den akt. Moll. unter sich oder mit Lösungsm.-Moll., ferner auch etwas durch Änderungen in der mittleren Orientierung der Moll. gegeneinander. Eine Voraussage über die Richtung der Drehungsverschiebung beim Auflösen einer akt. Verb. in einem Lösungsm. läßt sich noch nicht machen; jedoch lassen sich schon jetzt die opt. akt. Verbb. nach der Natur der Liganden u. ihrer Rk. mit dem Lösungsm. in vier Klassen einteilen: 1. Unpolare Verbb., z. B. gesätt. KW-stoffe. Hier wird die Drehung sich beim Auflösen oder bei Konz.-Veränderungen nicht ändern. 2. Schwach polare Verbb., d. h. ungesätt. KW-stoffe, Äther, Alkohole, Ester u. Halogenderivv. Nicht die Mol.-Gew.-Best., wohl aber die Polarisationsdaten zeigen, daß eine gewisse Orientierung der Moll. vorhanden ist, die das polare Feld des Substituenten z. T. paralysiert. Jedoch sind die Kräfte der Assoziation gering, u. die Assoziate werden durch unpolare Lösungsmittel zerstört, das Feld des polaren Substituenten kann seinen vollen Einfluß auf die Drehung ausüben. Stark polare Lösungsmm. haben hier die umgekehrte Wrkg., weil die Kräfte der Lösungsm. Moll. eine noch ausgesprochene Orientierung bewirken. In dieser Gruppe hängt das Drehvermögen noch mit dem Dipolmoment des Lösungsm. zusammen. 3. Stark polare Verbb.; Nitro-, Cyan-, Carbonylkörper. Die Anderung der Drehung mit dem Lösungsm. hängt davon ab, ob letzteres imstande ist, die Assoziate zu zerbrechen oder nicht. 4. Solche Verbb., die beim Zusammenbringen mit gewissen Lösungsmm. eine Anderung der Elektronenanordnung infolge Verbindungsbldg., Nebenvalenzverknüpfung, Ionisation usw. erleiden. — Die Schwierigkeit einer Voraussage liegt z. T. darin begründet, daß die stark polaren Gruppen oft aus zwei oder mehr

Dipolen bestehen (z. B. C—O—H), die einander entgegengesetzt gerichtet sind. — Methylamyläther wurde nach der Methode von Kenyon u. Mc Nicol (C. 1923. III. 538) aus (+)-Amylalkohol in A. mit K u. Jodmethyl gewonnen: Kp.₇₅₁ 91—94°; α₅₄₆₁²¹ = 0,34°, o-Toluylsäure-(+)-amylester aus dem Säurechlorid, dem Alkohol u. Pyridin, α_D²⁰ = +5,27° (Guye u. Chavanne, Bull. Soc. chim. France 15 [1896]. 301). (J. chem. Soc. London 1933. 376—87. April. Edinburgh, Univ.)

Karl Freudenberg, John Todd und Rudolf Seidler, Die Konfiguration des tertiären Kohlenstoffatoms. Atrolactinsäure, Mandelsäure und verwandte Verbindungen. 18. Mitt. über sterische Reihen. (17. vgl. C. 1933. I. 2365.) Bisher sind in die ster. Reihen nur Verbb. des Typus R₁R₂CHX eingeordnet worden. Vff. versuchen auch tertiäre Verbb., z. B. R₁R₂Ĉ(CH₃)X einzubeziehen. In noch zu publizierenden Verss. wird benutzt die Bldg. doppelter Ringsysteme: Nur die racemoide α-Methyl-α,α'-dioxyadipinsaure kann ein Dilacton geben — wobei festgestellt wurde, daß (—)-α-0xyadipinsaure u. (--)-α-Oxy-α-methyladipinsaure konfigurativ übereinstimmen. In der vorliegenden Arbeit wird der Weg des opt. Vergleichs gewählt. Da Gegenüberstellung von α-Oxy- u. α-Methyl-α-oxybuttersäure (A u. B) sehr schwierig ist — in der zweiten Verb. trägt das asymm. C im Methyl u. Äthyl zwei sehr nahe verwandte Substituenten und man kann B als methyliertes A, aber auch als äthylierte Milchsäure von entgegengesetzter Konfiguration wie A auffassen -, haben Vff. Mandelsäure u. Atrolactinsäure gesetzter Komiguraton wie A aufrassen —, inteen Vrit. Mandessatre d. Artolactinsatre (C_6H_5)(C(OH)·COOH miteinander verglichen. Es ist [M]₅₇₈ der Säure bei (—)-Atrolactinsäure — 86, bei d-(—)-Mandelsäure — 240, bei d-(—)-Milchsäure — 3; die entsprechenden Werte sind für die Äthylester — 59, — 210, + 8, für die Amide + 9, — 137, + 20, für die benzoylierten Äthylester — 67, — 404, — 36, für die acetylierten Äthylester — 40, — 280, + 72, für die Säureamidacetone + 103, — 181, —, für die Methyläthermethylester + 110, - 197, + 112, für die Methylätherdimethylamide + 395, positiv, + 84. Alle miteinander vergleichbaren Derivv. der Atrolactin- u. Mandelsäure zeigen, daß zwischen (—)-Atrolactinsäure u. d-(—)-Mandelsäure opt. Übereinstimmung besteht. Dazu kommt, daß Morphin u. (+)-Phenyläthylamin aus den rac. beiden Säuren in gleicher Weise die linksdrehenden Komponenten abscheiden. Auch nach der Methode von Lutz u. Jirgensons (C. 1932. I. 3410. II. 3554) erweisen linksdrehende Mandelsäure u. linksdrehende Atrolactinsäure ihre Analogie. Es ergibt sich folgende Beziehung:

COOH COOH COOH COOH HOCH HCOH CH, COH HOCC, H. identisch mit C,H, C.H. CH, CH. d-(-)-Methylmandelsäure l-(-)-Phenylmilchsäure d-(-)-Mandel-1-(+)-Milchsäure säure (—)-Atrolactinsäure

Sieht man Atrolactinsäure als Phenylmilchsäure an, so muß man sie von der l-(+)-Milchsäure ableiten u. ihre (—)-Form als l-(—)-α-Phenylmilchsäure bezeichnen. Die Benennung als d-(—)-Phenylmilchsäure kennzeichnet die Anlehnung an d-(—)-Mandelsäure u. folgt dem Prinzip, die Kohlenstoffkette in ihrer längsten Ausdehnung senkrecht u. das Carboxyl als O-reichste Gruppe nach oben zu schreiben. — Man sollte erwarten, daß die Atrolactinsäure, die mit der d-(—)-Mandelsäure opt. übereinstimmt, sich ebenso auch der l-(+)-Milchsäure anschließt. Das ist jedoch, wie obige Zahlen zeigen, nicht der Fall. Es muß also in einem Fall, bei der Methylierung der Mandelsäure od er der Phenylierung der Milchsäure eine Umordnung der opt. Eigg. eintreten. Dies ist oben angenommen; der letztere Fall offenbar weil bei der C-Methylierung der Mandelsäure der "opt. Rang" der Substituenten kaum verändert wird, stark aber bei der C-Phenylierung der Milchsäure; denn bei letzterer rückt der veränderte Substituent, wenn H zu C₀H₅ wird, in der opt. Reihenfolge um drei Plätze nach rechts. Analoge Überlegungen würden verlangen, daß die Tropasäure nebenst. Konfiguration sich der d-(—)-Mandelsäure entsprechend verhält. — Bei der Rotations-

dispersion des Methyläther-d-(—)-mandelsäuredimethylamids wurde gefunden (W. Kuhn, Freudenberg u. Seidler, C. 1931.

H—C—CH₂OH II. 2123), daß die Phenylbande im Gegensatz zu allen anderen Mandelsäurederivv., auch dem Methyläthermethylester, einen positiven Drehungsbeitrag liefert. Ebenso ist dieser Beitrag bei der (—)-Atrolactinsäure positiv. — Hervorgehoben wird, daß obiges Dimethylamid bei 15° — 29 (molekular) dreht, bei 47° 0, bei höherer Temp. positiv; noch bei 63° ist der Anstieg der Drehung mit der Temp. beträchtlich. — rac. Phenylchloressigsäure scheidet bei der Spaltung mit (+)-Phenyläthylamin wie Mandelsäure u. Atrolactinsäure die (—)-Säure zuerst aus. Da ihre Drehung ([M]₅₇₈ = —326) von der des Esters (—335) u. der des Dimethylamids (—325) zu wenig verschieden ist — Chlorid —470 —, ist der Verschiebungssatz nicht anwendbar. Wahrscheinlich entspricht ihre (—)-Form der d-(—)-Mandelsäure. Wenn für Phenylaminoessigsäure die Konfiguration nach

O. Lutz (C. 1932. II. 3554) gesichert ist, entsprechen sich hier die Säuren mit gleichem Drehungssinn. Mit linksdrehender d-(—)-Phenylaminoessigsäure ($[\alpha]_D^{20} = -158^0$ in HCl) ist offenbar die d-(—)-Phenylhydrazinoessigsäure ($[\alpha]_D^{20} = -158^0$ in HCl) konfigurativ ident., mit letzterer nach Darapsky (J. prakt. Chem. [2] 99 [1919]. 179) die (—)-Phenylazidoessigsäure — so daß bei Azido- u. Chlorverb. gleiche Drehung u. gleiche Konfiguration zusammentreffen. Vff. geben folgendes System an:

COOH	COOH	COOH	COOH
нсон	HCCl	HCN ₃	HCNH ₂
C_8H_5	C_8H_5	C_8H_8	$C_{_{0}}H_{_{5}}$
d(—)-Mandelsäure	d(-)-Phenylchlor-	d(-)-Phenylazido-	d()-Phenyl-
	essigsäure	essigsäure	d()-Phenyl- aminoessigsäure
CH ₃	CH ₃	CN	CN
нсон	HCNH ₂	нсон	HCNH,
$\dot{\mathrm{C}}_{\mathrm{e}}\mathrm{H}_{\mathtt{b}}$	C ₆ H ₅	C_8H_5	C_6H_5
(—)-Phenyl- methylcarbinol	()-Phenathyl-	d(+)-Mandel-	+ als Salz
methylcarbinol	amin	säurenit r il	

Es läßt sich daher bzgl. der Umwandlungen der Verbb. ineinander folgendes aussagen: Waldensehe Umkehrung tritt ein bei Phenylchloressigsäure + Ag₂CO₃ \longrightarrow Mandelsäure, Phenylaminoessigsäure + HNO₂ \longrightarrow Mandelsäure, Phenylaminoessigsäure + NOCl \longrightarrow Phenylchloressigsäure, Mandelsäure + PCl₅ \longrightarrow Phenylchloressigsäure + NHa \longrightarrow Phenylchloressigsäure + NHa \longrightarrow Phenylchloressigsäure + NHa \longrightarrow Phenylchloressigsäure + NHa \longrightarrow Phenylaminoessigsäure, Phenylchloressigsäure + NHa \longrightarrow Phenylaminoessigsäure, Phenylchloressigsäure + NaOH \longrightarrow Mandelsäure. In den meisten Fällen ist also in dieser Reihe der Verlauf umgekehrt wie bei den aliphat. Oxysäuren. — Die Erscheinung, daß d-(+)- β -Phenylmilchsäure nicht nur weniger negativ dreht als d-(\longrightarrow -Mandelsäure, sondern sogar stark positiv (\longrightarrow 240 bzw. + 38), wiederholt sich beim Phenyl- u. Benzylmethylcarbinol (\longrightarrow 52 bzw. + 39) u. beim Phenyl- C, \rightarrow R₅

u. Benzyläthylcarbinol (— 38 bzw. + 52°). Bei den Carbinolen HCOH u. HCOH läßt

sich folgende Reihe von der Phenylverb., die am weitesten nach links, bis zur Benzylverb., die am weitesten nach rechts dreht, aufstellen: Phenyl, Isopropyl, Cyclohexyl, Hexyl, Isobutyl, Hexahydrobenzyl, Benzyl. Die zugehörigen Aminoverbb. verhalten sich wohl analog; die Annahme von LEITHE (C. 1932. I. 682. 3055) gewinnt an Wahrscheinlichkeit, daß Methylbenzyl- u. Methylphenylmethylamin bei gleicher Konfiguration verschiedenen Drehungssinn haben, u. die LEITHESCHE Konfigurationsformel

des Ephedrins erscheint gestützt.

Versuche. Die akt. Säureamide lassen sich besser als aus den Estern aus den Acetonverbb. der α-Oxysäuren mit NH₃ in A. oder Py. darstellen; doch gelang die Darst. einer solchen bei der Atrolactionsäure nicht. — Zur Best. reaktionsfähigen Halogens eignet sich Thalliumacetat in Eg. — Die Hydrierung des Phenyls im (—)-Phenylmethylearbinol verläuft nur gut, wenn man vom Acetylderiv. ([M]₅₇₈²⁰ = —200°) ausgeht; man erhält Cyclohexylmethylcarbinolacetat, [M]₅₇₈²⁰ = —5,8°, das sich vom (+)-Cyclohexylmethylcarbinol ableitet. — Acetonverb. der d-Mandelsäure (WILL-STÄTTER u. KÖNIGSBERGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 56 [1923]. 2107), F. 75°, [α]₅₇₈¹⁸ = —99° (in CH₃OH); gibt mit Phenyl-MgBr Triphenylglykol. — d-Mandelsäureamid. Darst. vgl. oben. F. 122°. [α]₅₇₈¹⁷ = —75° (in Aceton). — Acetonverb. des d-(—)-Mandelsäureamids, C₁₁H₁₃O₂N. Aus dem vorigen in Aceton mit H₂SO₄. Aus PAe.-Aceton F. 126°. [α]₅₇₈¹⁷ = —81° (in A.). — d-Mandelsäuredimethylamid, C₁₀H₁₃O₂N. Aus der Acetonverb der d-(—)-Mandelsäure mit Dimethylamin in Methanol. Reinigung mit Dioxan u. Ä. F. 151—152°. [α]₅₇₈¹⁸ = —162°, [α]₅₄₈¹⁸ = —183° (in Acetylentetrachlorid). Beim Vers. der Darst. aus dem Ester tritt starke Racemisierung ein. — rac. Mandelsäuredimethylamid, C₁₀H₁₃O₂N. Aus Ester oder Acetonverb. F. 158°. — Methyläther-d-(—)-mandelsäuremethylester, C₁₀H₁₂O₃. Aus d-(—)-Mandelsäure mit Jodmethyl u. Silberoxyd. Kp₁₅ 123°. [α]₅₇₈²⁰ = —106°. — Methyläther-d-(—)-mandelsäuremethylester, C₁₀H₁₂O₃. Aus d-(—)-Mandelsäure mit Jodmethyl u. Silberoxyd. Kp₁₅ 123°. [α]₅₇₈²⁰ = —106°. — Methyläther-d-(—)-mandelsäuremethylester, C₁₀G₁₅₇₈²⁰ = —106°. — Methyläther-d-(—)-mandelsäure mit POI₅ in Chlf. unter Kühlung. [α]₆₂₅, 559, 536¹⁸ = —45, —59, —72°. Methanol u. Py. geben neben Benzaldehyd richtig drehenden

Methylester. — Methyläther-rac.-mandelsäuredimethylamid, $C_{11}H_{15}O_2N$. Aus rac. Methylester u. Dimethylamin. F. 41°. — Methyläther-d-(—)-mandelsäuredimethylamid, $C_{11}H_{15}O_2N$. Aus dem Mandelsäuredimethylamid mit Silberoxyd u. Jodmethyl. Kp. a.s. 110°. Über die Temp.-Abhängigkeit der Drehung vgl. oben. In Hexan spezif. Drchung + 144°. — (—)-Atrolactinsäure, C₂H₁₀O₃. Aus rac. Säure (abgeänderte gute Vorschrift im Original) nach Mc Kenzie u. Clough (J. chem. Soc. London 97 [1910]. 2569) mit Morphin $[\alpha]_{578}^{18} = -52^{\circ}$, $[\alpha]_{516}^{18} = -61^{\circ}$ (in W.). — (—)-Atrolactinsäure-methylester, $C_{10}H_{12}O_3$. Darst. mit Methanol u. konz. H_2SO_4 . Kp. 120—121°. $[\alpha]_{625,\ 578,\ 5146,\ 436}^{18} = -23,7, -30, -35, -70^{\circ}$. — Acetyl-(—)-atrolactinsäuremethylester, $C_{12}H_{14}O_4$. Darst. nach Freudenberg u. Markert (Č. 1925. II. 2269). Zähes Öl. ester, $C_{12}H_{14}O_4$. Darst, nach Freudenberg u. Markert (C. 1925. II. 2269). Zähes Ol. Kp.₁₇ 108°. [α]_{025, 578, 546, 436 = —18,7, —24,0, —29,0, —59,7°. — Benzoyl-(—)-atrolactinsäuremethylester, $C_{17}H_{16}O_4$. Kp._{0,2} 145°. [α]_{025, 578, 516} = —19,9, —24,8, —29,3°. — (—)-Atrolactinsäureäthylester, $C_{11}H_{14}O_4$. Kp._{0,3} 82°. [α]_{625, 578, 516} = —28,2, —30,4, —36,0°. — Acetyl-(—)-atrolactinsäureäthylester, $C_{13}H_{16}O_4$. Kp._{0,3} 86—87°. [α]_{625, 578, 546} = —13,6, —16,9, —20,3°. — Benzoyl-(—)-atrolactinsäureäthylester, $C_{14}H_{18}O_4$. Kp._{0,3} 153°. [α]_{025, 578, 516} = —17,8, —22,4, —26,4°. — (—)-Atrolactinsäureamid, $C_9H_{11}O_2$ N. Aus dem Methylester mit Ammoniak in Methanol. Aus W.} F. 102°. $[\alpha]_{025}$, $_{578}$, $_{516} = +3$, +5, 6, +7, 5° (in Aceton). - Aceton-rae.-atrolactins \(\alpha \) ureamid, C12H15O2N. Aus PAe.-Aceton Nadeln oder Prismen, F. 146°. — Aceton-(-)atrolactinsäureamid, C₁₂H₁₅O₂N. Aus PAe.-Aceton Prismen, F. 182°. [\alpha]₈₂₅, 578, 516²⁰ = + 39, + 50, + 53° (in Aceton). — Methyläther-(-)-atrolactinsäuremethylester, C11H14O3. Wie bei Mandelsäure; 5-malige Methylierung ist notwendig. Kp._{0,4} 80°. $[\alpha]_{378}^{20} = +51,6°$. — Methylätheratrolactinsäure, $C_{10}H_{12}O_3$. Aus dem vorigen mit wss. Kalilauge. Auch bei 0,7 mm (125°) nicht unzers. destillierbar. — Methylätheratrolactinsäurechlorid, C₁₀H₁₁O₂Cl. Aus der Säure mit PCl₅ in Chlf. Wurde nicht gereinigt. — Methyläther-atrolactinsäuredimethylamid, C₁₂H₁₇O₂N. Aus dem Chlorid der (—)-Atrolactinsäure mit Dimethylamin. Kp._{0,7} 100°. [α]₅₇₈²⁰ = +190°. — rac. Hexahydroatrolactinsäure, C₉H₁₉O₃. Hydrierung in wss. Salzsäure nach SKITA; 50°, 3 at. Aus W. F. 101,5°. Aus (—)-Atrolactinsäure wird die (—)-Hexahydrosäure, $[\alpha]_{578} \sim -13^{\circ}$ (in A.), erhalten. — (+)-Methyläther-l-(—)-hexahydroatrolactinsäuremethylester, $C_{11}H_{20}O_3$. 13-malige Methylierung mit Jodmethyl u. Ag₂O. Kp._{0,5} 77°. Aus (-)-Säure entsteht (+)-Methylätherester. — (+)-Methyläther-I-(—)-hexahydroatrolactinsäure, C₁₀H₁₈O₃. Aus Methylätheratrolactinsäure in Salzsäure wie oben. Kp.0,3 1130. In Chlf. (+)-Drehung beim Ausgehen von (—)-Atrolactinsäure. — (—)-Phenylchloressigsäure, $C_8H_7O_2Cl$. Aus dem Racemat mit (+)-Phenyläthylamin in A. [α]₅₇₈ = —1900 (in Bzl.), —1470 (in Hexan), - 163° (in A.). — (—)-Phenylchloressigsäurechlorid, C₈H₈OCl₂. Aus der Säure mit Thionylchlorid. Kp.₁₁ 103°. [α]₅₇₈²⁰ = —250°. — (—)-Phenylchloressigsäuremethylester, C₉H₉O₂Cl. Aus dem Chlorid in Ggw. von Py. [α]₅₇₈ = —182°. In Eg. bei 20° mit wenig konz. HCl (4 Tage) wird ohne Racemisierung die Säure zurückgebildet; diese läßt sich ohne Racemisierung wieder über das Chlorid in den Ester überführen. -(—)-Phenylchloressigsäuredimethylamid, $C_{10}H_{12}ONCl$. Aus dem Chlorid, wohl unter partieller Racemisierung. F. 47°. [α]₅₇₈ = —110°, einmal — 165°. — Phenylfluoressigsäureüthylester, $C_{10}H_{11}O_2F$. Aus Phenylbromessigsäureäthylester u. AgF. Kp.₁₁ 108°. - Phenylfluoressigsäure, C₈H₇O₂F. Aus dem vorigen mit konz. HCl in Eg. Kp., 115°. F. 78°. — Die Verseifung von Phenylbromessigester gelingt ebenso. (Liebigs Ann. Chem. 501. 199—219. 29/3. 1933. Heidelberg, Univ.)

BERGMANN.

Nevil V. Sidgwick, Leslie E. Sutton und Wilfred Thomas, Dipolmoment und Struktur der organischen Azide und aliphatischen Diazoverbindungen. Für die Azide u. aliphat. Diazoverbb. kommen folgende 3 Formeltypen in Frage:

Die Tatsache, daß bei der "Ringöffnung" die einfachen Bindungen statt der doppelten zu reißen pflegen, kann deshalb nicht als sicherer Beweis gegen I angesehen werden, weil die N—N-Doppelbindung stets auffallend fest ist. Auch Stabilitätsgründe können gegen I nicht angeführt werden angesichts der überraschenden Stabilität der Acetylenoxyde von MADELUNG u. OBERWEGNER (C. 1931. II. 3606). Der Parachor, der für die Ringformel angeführt wird, ist deshalb nicht entscheidend, weil die theoret. Werte in allen Fällen sehr ähnlich sind. Für die Ringformel spricht weiter nach SIDGWICK (C. 1929. II. 416), daß die Kpp. der aliphat. Diazoverbb. u. Azide sehr nahe denen der entsprechenden Chloride u. Bromide, nicht Nitrokörper liegen — wonach das Moment

der Verbb. klein ist, sie also keine koordinativen Bindungen enthalten. Im Azidion ist nach der Krystallstrukturbest. von Hendricks u. Pauling (C. 1926. I. 1760) sicher eine offene Kette anzunehmen: $[N \leq N \geq N]^-$ oder $[N \leftarrow N = N]^-$. Eine Entscheidung haben Vff. durch Dipolmessungen unternommen. — Phenylazid (F. -27,5 bis $-27,1^{\circ}$) $\mu=1,55$ (in Bzl.); p-Tolylazid (F. -29,3 bis $-29,0^{\circ}$), $\mu=1.96$ (in Bzl.); p-Chlorphenylazid (F. $19,9-20,1^{\circ}$) $\mu=0,33$ (in Bzl.); Diphenyldiazomethan (aus Methanol, F. 30°) 1,42 (in CCl₄); Di-p-tolyldiazomethan (aus Methanol, F. 102°) 1,96(in CCl₄), p,p'-Dichlordiphenyldiazomethan (aus Bzn., F. 104º [Zers.]; Darst. aus dem Hydrazon des p,p'-Dichlorbenzophenons, aus A. F. 89,5—91,5º) 0,62 (in CCl₄). Phenylisocyanat (Kp. 1620) 2,23 (in CCl4), p-Chlorphenylisocyanat (F. 29,5-30,50 aus PAe.) 0,84 (in CCl.). Eine Best, der Mol.-Refr. der Diazokörper war nur bei der Dichlorverb. (5790 Å) möglich. Die erhaltenen Werte stimmen mit bekannten gut überein. — Da die Momente von p-Tolyl- u. p-Chlorphenylazid — wenn man die Atompolarisation miteinschätzt - sich additiv aus den Momenten der Substituenten berechnen, kann man schließen, daß das C-N₃- u. das C-Cl-Moment auf einer Geraden liegen u. daß ersteres mit der homöopolaren C-N-Bindung zusammenfällt (die Abweichung kann höchstens 12° betragen). SUTTON (C. 1932. I. 356) hat gefolgert, daß das Formel I stützt; doch haben BERGMANN u. Mitarbeiter (1932. II. 27. C. 1933. I. 1924) dagegen angeführt, daß das Phenylsenfölmol. gleichfalls gestreckt gebaut ist, so daß die Formel R·N N nicht ausgeschlossen wäre. Vff. selbst haben auch beim p-Chlorphenylisocyanat beobachtet, daß die Substituentenmomente sich nahezu additiv verhalten. Diese Überlegungen sind aber deshalb nicht unbedingt stichhaltig, weil nach Bergmann u. Schütz (C. 1933. I. 1924) Carbodianil, C₆H₅N—C—NC₆H₅ ein endliches Moment, 1,89, hat, was durch das allen-ähnliche Modell gedeutet wird: Die Momente der CaHaN-Bindungen haben Komponenten senkrecht zur N.—C.—N-Achse u. zueinander — die Größe jeder Komponente muß $1,89/\sqrt{2} = 1,34$ sein; das ist der Minimalwert des (C₆H₅N⁻)-Moments (Hammick, New, Sidgwick u. Sutton, C. 1930. II. 3129). Die annähernde Gestrecktheit des R-NCO- u. R-NCS-Mol. muß daher so gedeutet werden, daß die gewinkelten Momente von NCO u. NCS nicht groß genug sind, um mit dem C₆H₅ N-Moment eine zu letzterem merklich geneigte Resultante zu geben. Das Gleiche sollte für die Azide gelten: Mit C_6H_5N — gleich 1,34 u. dem obigen Maximalwinkel von 12° ergibt sich als obere Grenze für das N_3 -Moment 0,37 mit dem positiven Pol näher zum Benzolring. Mit einem so kleinen Moment ist aber Formel II unvereinbar (weil sie eine koordinative Bindung enthält u. keine wechselseitige Polarisation der Bindungen das Moment erniedrigen könnte). Formel III ihrerseits würde verlangen. daß die Resultante des ganzen Mol. in entgegengesetzter Richtung zu der beobachteten liegt. Analoges wie für die Azide gilt für die aliphat. Diazoverbb. Nur die Ringformel I kann Momente der festgestellten Größe u. Richtung erklären. Bei den Aziden ist das Moment einfach das des Systems R-N, das nicht kleiner als 1,3 sein kann (s. oben), in den aliphat. Diazoverbb. ist es das zweier gegeneinander um 48° 40' geneigter C—N-Bindungen: setzt man für jede von ihnen das Moment zu 1,0 an (CH3-N = 1,2; abzüglich CH₃ = 0,2), so wäre die Resultante 1,82, die durch die Momente der C₆H₅-C-Bindungen um 0,41 erniedrigt wird. — Man könnte an sich darauf zurückgreifen, daß das lineare Azidion wie das Chlorion kein Drehmoment hat u. folgern, daß auch bei der Bldg, einer homöopolaren Azidbindung dasselbe Moment auftreten sollte wie bei der Bildung einer homöopolaren Chlorbindung. Das ist aber nicht stichhaltig (vgl. T. C. SUTTON, C. 1932. I. 796). Geht die hetero- in eine homöopolare Cl-Bindung über, so entsteht eine Asymmetrie nur durch das an der Bindung beteiligte Elektronenpaar. Beim Azidion hingegen stammt die Symmetrie von der Gleichheit der beiden koordinativen Bindungen; beim Übergang in ein homöopolares System müßte die neue Bindung am mittleren N angreifen. Das ist aber nicht möglich, weil dieses keine überflüssigen Bindungselektronen hat; die Bindung bildet sich an einem endständigen N aus, man erhält ein unsymm. u. instabiles Mol. mit großem Moment, das daher sofort in die stabilere Ringform übergeht. - Wenn die Azide u. Diazoverbb. einheitlich konfiguriert sind, kommt nur Formel I in Betracht; ein tautomeres Gemisch von II u. HI gibt natürlich trotz der entgegengesetzten Richtung der Momente im ganzen kein kleineres Moment. Man kann aber nach PAULING (C. 1932. II. 961) annehmen: die beiden tautomeren Strukturen haben etwa gleichen Energieinhalt, und das Mol. kann sich in einem Zustand dauernder u. schneller Oscillation zwischen beiden Formen befinden. Wenn diese Oscillation weniger Zeit braucht als 10⁻⁷ Sek., so können sich die Moll. nicht so schnell im elektr.

Feld orientieren; es bleibt nur ein kleines Moment für die C-N-Bindung übrig, da die beiden koordinativen Momente der Formeln II u. III sich unter diesen Umständen als entgegengesetzt gleich gegenseitig aufheben. — Im Gegensatz zum Dipolmoment, das sowohl mit I, wie mit Resonanz zwischen II u. III erklärbar ist, sprechen die therm. Daten gegen I u. geben einen zwischen den Werten von II u. III liegenden Wert; allerdings unterscheiden sich die Werte von II u. III um 3 Volt, also einen für Resonanz reichlich großen Betrag: Aus Literaturdaten (N—N = 87,0 Cal.) ergibt sich unter Berücksichtigung der Verdampfungswärme u. evtl. der Schmelzwärme die Bildungswärme aus den Atomen im Gaszustand für N—N zu 35,7 Cal./Mol., für N—N 86,8,

für N=N 208,0. Da der Vergleich der Nitrile (C=N = 187,5) u. Isonitrile (N=C = 183,0) ergibt, daß die Bildungswärme einer koordinativen u. homöopolaren Bindung etwa gleich ist, ergibt sich als Bildungswärme für die Azidformel I 158,2, II 173,6, III 243,7. Nach ROTH u. MÜLLER (C. 1929. I. 2957) ist der Wert 208,9, also ziemlich genau die Mitte zwischen II u. III. Spannung in I würde die Bildungswärme noch weiter herabdrücken. — Der Kohlenstoff nimmt unter allen Elementen — wohl wegen des Fehlens von an Bindungen unbeteiligten Valenzelektronen, wie solche etwa beim dreiwertigen Stickstoff vorhanden sind — eine Ausnahmestellung ein. Bei Bindungstypen, an denen er beteiligt ist, nimmt die Bildungswärme in der Reihe einfache—doppelte—dreifache Bindung viel langsamer zu als in anderen Typen. Vff. berechnen die Bildungswärme der O—O-Bindung zu 38,5 Cal. u. geben folgende Tabelle der relativen Bildungswärmen von Bindungen [wobei der (C=O)-Wert aus dem Kohlenoxyd gewonnen ist].

C=C 1,8 N=N 2,4 O=O 3,1 C=N 1, C=O 1, C=S 1, C=C 2,3 N=N 5,8 - C=N 3,4 C=O 3,3 C=S 2,2 (J. chem. Soc. London 1938, 406—12. April. Oxford, Dyson Perrins Lab.) Bergm.

G. Schwarzenbach, Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren. II. Die Acidität einiger Dicarbonsäuren und Polymethylendiammoniumionen in Wasser-Alkoholmischungen. (I. vgl. C. 1933. I. 414.) In der I. Mitt. war gezeigt worden, daß die Verschiedenheit der beiden Dissoz.-Konstanten einer zweibas. Säure nicht nur vom Abstand der Ladungen abhängt, sondern auch von der elektr. Beeinflussung durch die Säuremolekel hindurch. Es war die Arbeit φ, um das zweite Proton von der negativen Ladung des einwertigen Ions zu entfernen, angesetzt worden zu $\varphi = K \cdot 1/D^{x}$, wo D die DE, des Lösungsm. u. x eine Zahl ist, die angibt, wieweit die Beeinflussung durch das Mol., wieweit durch das Medium erfolgt. Ist ausschließlich letzteres der Fall, so ist x etwa 1. Vf. hat nunmehr Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure u. Korksäure, sowie die Dichlorhydrate von Äthylendiamin, Propylendiamin, Tetra-, Penta- u. Oktamethylendiamin in W., 20., 40., 60. u. 80-volum. $^{\circ}$ /₀. Åthylalkohol in der üblichen Weise untersucht. Bei den Diammoniumionen fällt das Glied mit C_3 (Propylendiamin) nicht wie die Malonsäure aus der Reihe, deren φ -Werte viel zu groß sind. Sonst sind die φ -Werte in beiden Reihen recht ähnlich. Mit Ausnahme des Falles der Oxalsäure lassen sich alle Ergebnisse mit obiger Funktion gut darstellen. — Die bei Oxalsäure beobachtete unregelmäßige Abhängigkeit des φ von der DE. des Lösungsm. hängt wohl mit der Hydratisierung der Oxalsäure zusammen. Für x ergibt sich bei den Säuren C₃ 0,65, C₄ 0,77, C_5 0,87, C_8 0,62, bei den Diammoniumionen: C_2 0,21, C_3 0,29, C_4 0,44, C_5 0,55, C_8 1,5. Wie erwartet, nimmt x mit steigender Kettenlänge zu. Der sinkende Wert bei der Korksäure kann vielleicht auf eine Spiralform des Mol. zurückgeführt werden, doch sind bei C_3 die Fehler schon recht groß. Die aus den angegebenen Normalaciditätspotentialen nach den Gleichungen log $K_1 = \varepsilon_{H_1X'}/0,0581$; log $K_2 = \varepsilon_{HX'}/0,0581$ berechneten 1. u. 2. Dissoziationskonstanten stimmen mit Literaturwerten gut überein; sie sind etwas zu klein, weil die Aktivitätskoeff. der Ionen nach dem Grenzgesetz von DEBYE-HÜCKEL berechnet worden sind. (Helv. chim. Acta 16. 522-28. 2/5. 1933. BERGMANN. Zürich, Chem. Inst. d. Univ.)

G. Schwarzenbach, Zur Berechnung intramolekularer Atomabstände aus den Dissoziationskonstanten zweibasischer Säuren. III. Die Acidität substituierter Malonsäuren in Wasser-Alkoholmischungen. (II. vgl. vorst. Ref.) Messungen an Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Isobutylmalonsäure sowie den entsprechenden disubstituierten Malonsäuren, ferner Diallylmalonsäure in W., 20-, 40-, 60-, 80- u. 90-volum 0 /oig. A. lassen sich gut durch die in der vorigen Mitt. angegebene Formel $\varphi = K \cdot 1/DX$ wiedergeben.

Bei den disubstituierten Malonsäuren fallen die Werte in W. u. zum Teil auch in $20^{\circ}/_{0}$ ig. A. aus der Reihe heraus, was auf die ungenügende Löslichkeit zurückzuführen ist. x ergibt sich bei Malonsäure zu 0,65, bei Monomethylmalonsäure zu 0,57, bei Dimethylzu 0,51, Äthyl- zu 0,52, Diāthyl- zu 0,30, Propyl- zu 0,6 (?), Dipropyl- zu 0,29, Isobutylzu 0,49, Diisobutyl- zu 0,24, Diallyl- zu 0,32. Die φ -Werte bei den disubstituierten Säuren sind relativ zu denen bei den monosubstituierten sehr groß. Daraus auf den kleineren Abstand der sauren OH-Gruppen zu schließen, ist deswegen ungerechtfertigt, weil mit dem Steigen der φ ein Fallen der x parallel geht. Es ist möglich, daß die elektr. Beeinflussung bei den disubstituierten Säuren in stärkerem Maße durch die Säuremoll. hindurch erfolgt. In der Tat nimmt x mit zunehmender Zahl u. Größe der Substituenten regelmäßig ab. Die wie in der vorst ref. Mitt. berechneten Dissoz.-Konstanten stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Eine Berechnung intramol. Atomabstände ist unter den vorliegenden Verhältnissen noch nicht möglich. (Helv. chim. Acta 16. 529—33. 2/5. 1933. Zürich, Chem. Inst d. Univ.)

W. M. Lauter, A. E. Jurist und W. G. Christiansen, Studien über die Darstellung, Giftigkeit und Absorption von Wismutverbindungen. IV. Wismutverbindungen der Thioglykolsäure. (III. vgl. C. 1933. I. 2532.) Natriumwismutthioglykolat (NaO₂C-CH₂S)₂BiOH, aus HS·CH₂·CO₂H, Na₂CO₃ u. Bi(OH)₃. Gelbes Pulver, II. in W. Wird im Organismus (Ratte) sehr langsam absorbiert, wahrscheinlich infolge Fällung einer unl. Bi-Verb. — Wismutäthylthioglykolat Bi(SCH₂·CO₂C₂H₅)₃, aus Thioglykolsäure-äthylester u. Bi(OH)₃, ölig. — Wismutthioglykolamid Bi(SCH₂·CO·NH₂)₃, aus dem vorigen u. NH₃ in A. Gelbe Krystalle aus W., swl. in k. W. Wird im Organismus in 3 Stdn. zu S2⁰/₀ absorbiert, ertragene Dosis < 50 mg/kg. Ist vielleicht therapeut. anwendbar. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 212—14. März 1933. Brooklyn, Lab. von E. R. SQUIBB & Sons.)

Thomas Thompson und Thomas S. Stevens, Organische Verbindungen des Bors. Nach modernen Theorien ist die Gruppe BR_4 ein einwertiges Anion. Verss., durch Erhitzen von $(CH_3)_3B$ u. $(C_4H_5)_3B$ mit verschiedenen organ. Na- u. Li-Verbb. bis auf 120° Salze vom Typ $[BR_4]$ Me darzustellen, waren indessen erfolglos. — C_2H_5Li gibt beim Erhitzen in $L\sigma$, auf 120° ein festes Prod., das bei der Hydrolyse fast reinen H

gibt beim Erhitzen in Lg. auf 120° ein festes Prod., das bei der Hydrolyse fast reinen H liefert; die H-Ausbeute entspricht einem Geh. von 50°/₀ LiH. C₂H₅Na zers. sich in ähnlicher Weise (CAROTHERS u. COFFMAN, C. 1929. I. 1799). (J. chem. Soc. London 1933. 556. Mai. Glasgow, Univ.)

I. Gasopoulos, Über die Einwirkung von Molybdänpentachlorid auf Organomagnesiumverbindungen. Auf Organomagnesiumverbb. wirkt MoCl₅ in folgender Weise: 6 RMgCl + 2 MoCl₅ = 2 MoCl₂ + 3 R·R + 6 MgCl₂. Die Rk. verläuft energ., u. der Zusatz des MoCl₅ zu der äth. Lsg. der Organomagnesiumverb. muß in kleinen Anteilen erfolgen. Um eine möglichst gute Ausbeute zu erzielen, ist ein Überschuß an dieser anzuwenden. Es wurden dargestellt: Aus Brombenzol Diphenyl, F. 70°; aus Benzylchlorid Dibenzyl, F. 52°; aus p-Bromtoluol p-Ditolyl, F. 115—116°, aus A., F. 121°; aus Isobutylbromid 2,5-Dimethylhexan, Kp. 100—108°; aus Isoamylbromid 2,7-Dimethyloctan, Kp. 156—160°. (Praktika 7. 180—83. 1932.)

HELLRIEGEL.

E.-M. Bellet, Über die Zersetzung des Glykoldiacetats durch Alkohol in schwach alkalischer Lösung. (Vgl. C. 1932. II. 997 u. früher.) Vf. hat seine Unterss. auf Ester mehrwertiger Alkohole ausgedehnt. 0,1 g-Mol. Glykoldiacetat mit 100 ccm absol. A. u. 6 ccm n. alkoh. KOH (= $3^{\circ}/_{\circ}$ der für die totale Verseifung erforderlichen Menge) im verschlossenen Gefäß 3 Stdn. im sd. W.-Bad erhitzt. Danach war das Gemisch absol. neutral u. roch stark nach Essigester. Dest. ergab eine Fraktion von A. u. Essigsäureäthylester u. einen Rückstand von Glykol u. dessen Diacetat. Durch Verseifung jener Fraktion u. Rücktitrierung wurde ermittelt, daß ca. 320/0 Glykoldiacetat zers. worden waren. - Sodann wurde obiger Vers. insofern geändert, als die 6 ccm n. alkoh. KOH nicht auf einmal, sondern in 6 Portionen zu je 1 ccm zugefügt wurden, wobei jedesmal 1 Stde. erhitzt wurde. Aufarbeitung wie oben ergab, daß 55%, Glykoldiacetat zers. worden waren. - Aus den Verss. folgt, daß auch die Ester der Polyalkohole durch Alkohole in schwach alkal. Lsg. zers. werden, aber daß die Menge des zers. Esters eine Funktion nicht nur der Menge des angewendeten Alkalis, sondern auch der Zeit ist, während welcher die Alkalinität der Lsg. besteht. Die Dauer des alkal. Zustandes wird verlängert, wenn man das Alkali in kleinen Portionen zugibt. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 196. 1506-08. 15/5. 1933.) LINDENBAUM.

John Packer und John D. Sargent, Die Methylierung von α,β-Dimethylglutaconsäureäthylester. Über die Methylierung des "labilen" α,β-Dimethylglutaconsäureesters

finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Vff. konnten durch Behandlung mit CH₃J u. NaOCH₃ oder NaOC₂H₅ weder in der Kälte, noch in der Hitze oder unter Druck eine Methylierung erzielen. Die Überführung in α,α,β-Trimethylglutaconsäure-diäthylester gelang indessen durch Umsetzung mit Na in Ä. u. Zufügen von CH₃J zu dem entstandenen orangegelben Na-Deriv. Kp.₂₀ 136—138,5°. Die Bldg. von α,β,γ-Trimethylglutaconester ist unwahrscheinlich, da bei der Oxydation mit KMnO₄ kein Brenztraubensäureester entsteht. Hydrolyse mit sd. 10°/₀ig. HCl liefert ein Gemisch von eis- u. trans-α,α,β-Trimethylglutaconsäure (F. 96—100°), das beim Kochen mit Acetylchlorid u. 5°/₀ PCl₃ cis-α,α,β-Trimethylglutaconsäureanhydrid C₈H₁₀O₃ (F. 106 bis 107°) liefert. Das Anhydrid gibt keine FeCl₃-Rk. Bei der Dest. der NH₄-Salze des Säuregemisches entsteht kein Pyridinderiv.; auch hierdurch wird die Anwesenheit von α,β,γ-Trimethylglutaconsäure ausgeschlossen. — Die Hydrolyse des methylierten Esters mit 20°/₀ig. KOH verläuft anscheinend in Stufen; die Säure aus dem leichter verseifbaren Anteil ist unkrystallisierbar, die aus dem schwerer verseifbaren ist trans-α,α,β-Trimethylglutaconsäure C₈H₁₂O₄, F. 147° (aus W.). (J. chem. Soc. London 1933. 556—57. Mai. Canterbury Univ. Coll. [Neuseeland].)

Harry Sobotka, Fehlings Lösung und die Isomerie der Weinsäuren. SOBOTKA u. Reiner (C. 1930. II. 1534) haben Unterschiede im Red.-Vermögen von Glucose u. Galaktose gegenüber K₃Fe(CN)₆ gefunden; ähnliche Unterschiede finden sich auch beim Verh. gegen Barfoeds Reagens u. in gewissem Maße auch gegen Fehlingsche Lsg. Da diese einen opt.-akt. Bestandteil (K-Na-Tartrat) enthält, untersucht Vf. den Einfluß der Konfiguration des Tartrats auf das Oxydationsvermögen des Cu-Komplexes. Eine mit Mesoweinsäure + NaOH + KOH angesetzte Lsg. oxydiert ebenso viel Glucose wie die n., aus K-Na-d-Tartrat hergestellte. Diese Übereinstimmung zwischen d-Weinsäure u. Mesoweinsäure steht im Gegensatz zum Verh. gegen Vanadinsäure; während d-Weinsäure mit Metavanadinsäure bei pH = 3—5 beständige, bernsteingelbe Komplexe bildet, reduziert Mesoweinsäure bei gewöhnlicher Temp. zu grünlichblauen VIII-Salzen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2164. Mai 1933. New York, Mt. Sinai-Hosp.)

Adrian C. Kuyper, Die Oxydation von Citronensäure. Für die Unters. der biochem. Veränderungen von Citronensäure war eine genaue chem. Bestimmungsmethode zu suchen. Vf. studiert die Oxydation der Citronensäure mit Permanganat unter manometr. Messung des entbundenen Kohlendioxyds. Die Oxydation verläuft bei Zimmertemp. vollständiger als bei erhöhter. Stets bildet sich zuerst Acctondicarbonsäure, die unterhalb 60° zu Formaldehyd, Ameisensäure u. CO₂ oxydiert wird, was von der Konz. der Permanganatisg. u. der Geschwindigkeit ihrer Zugabe abhängt. Mol. O. nimmt an der Rk. teil; Aceton entsteht nicht. Bei Tempp, über 60° wird ein Teil der Acetondicarbonsāure zu Aceton zersetzt, bevor er sich oxydieren kann. Unter bestimmten Bedingungen ist die Best. kleiner Mengen Citronensäure durch Permanganatoxydation bei Benutzung eines VAN SLYKE-App. möglich. Bemerkenswert ist vom biolog. Standpunkte die Tatsache, daß mol. O₂ an der Citronensäureoxydation teilnimmt, was die schnelle Oxydation der Säure im tier. Organismus verständlich macht. Daß aus Citronensäure unterhalb 60°, also auch bei Körpertemp., kein Aceton entsteht, stimmt zu der Beobachtung von Greenwald (J. biol. Chemistry 18 [1914]. 115), daß die Säure eine antiketogene Substanz ist. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1722-27. April 1933. Iowa City, Iowa State University.) BERGMANN.

Reinhold R. Briese und S. M. Mc Elvain, Die Acetessigesterkondensation. 5. Mitt. Die Kondensation höherer Ester. (Vgl. C. 1931. II. 1125.) Mc Elvain (C. 1930. I. 191) hatte gezeigt, daß man aus Propionsäure- bzw. Buttersäureester α-Propionylpropionsäureester bzw. α-Butyrylbuttersäureester sehr glatt darstellen kann, wenn man für Entfernung des gebildeten Alkohols Sorge trägt. Es konnten ebenso mittels Na-Äthylats in Ausbeuten von 75—84% kondensiert werden: Valeriansäure-, Capronsäure-, Heptylsäure-, Caprylsäure-, Pelargonsäure-, Caprinsäure-, Laurinsäure- u. Myristinester. Dabei brauchte nicht einmal ein so großer Esterüberschuß wie früher angewandt zu werden, weil hier die Ester nicht mit dem abzudestillierenden A. mitdestillieren. Mit Ausnahme des α-Lauroyllaurinsäure- u. des α-Myristoylmyristinsäure- seters waren alle Verbb. Fll., die destilliert wurden. Die Ketoester aus Pelargonsaure u. Caprinsäure zersetzten sich dabei zum kleinen Teil; es entstand Pelargonon u. Caprinon; die Ketoester konnten nicht rein dargestellt werden. Die Hydrolyse der erhaltenen Ketoester bildet eine ausgezeichnete Methode zur Darst. der höheren Ketone vom Typus RCH₂COCH₂R. — α-Valerylvaleriansäureester, C₁₂H₂₂O₃. Aus Valeriansäure-

ester (Kp. $_{750}$ 142—146°) bei 89—90° u. 120—130 mm Druck. Kp. $_{5}$ 109—110°; d_{25} = 0,9330; n_{D} = 1,4306. Hydrolyse gibt Dibutylketon, Kp. $_{22}$ 88°. — α -Caproylcapronsäureester, C $_{14}$ H $_{25}$ O $_{3}$. Aus Capronsäureester (Kp. $_{14}$ 57—60°) bei 90—95° u. 75—80 mm Druck. Kp. $_{5}$ 132—133°; d_{25} = 0,9203; n_{D} = 1,4351. Hydrolyse gibt Diamylketon, F. 14—15°. — α -Heptoylheptylsäureester, C $_{16}$ H $_{30}$ O $_{3}$. Aus Heptylsäureester (Kp. $_{15}$ 75—79°) bei 90—95° u. 60—65 mm Druck. Kp. $_{5}$ 147—148°; d_{25} = 0,9107; n_{D} = 1,4386. Hydrolyse gibt Dihexylketon, F. 30—31°. — α -Capryloylcaprylsäureester, C $_{18}$ H $_{34}$ O $_{3}$. Aus Caprylsäureester (Kp. $_{16}$ 94—99°) bei 90—95° u. 20—25 mm Druck. Kp. $_{5}$ 173—175°. d_{25} = 0,9047, n_{D} = 1,4418. Hydrolyse gibt Diheptylketon, F. 41 bis 42°. — α -Pelargoylpelargonsäureester, C $_{20}$ H $_{36}$ O $_{3}$. Aus Pelargonsäureester (Kp. $_{15}$ 10°) bei 100—105° u. 15—20 mm Druck. Kp. $_{5}$ 195—200°. Hydrolyse gibt Dioctylketon, F. 52—53°. — α -Caprinoylcaprinsäureester, C $_{22}$ H $_{12}$ O $_{3}$. Aus Caprinsäureester (Kp. $_{15}$ 118—121°) bei 105—110° u. 15—20 mm Druck. Kp. $_{5}$ 220—225°. Hydrolyse gibt Dinonylketon, F. 58—59°. — α -Lauroyllaurinsäureester, C $_{22}$ H $_{50}$ O $_{3}$. Aus Laurinsäureester (Kp. $_{15}$ 143—146°) bei 120—125° u. 15—20 mm Druck. F. 28—29°. Hydrolyse gibt Diundecylketon, F. 68—69°. — α -Myristoylmyristinsäureester, C $_{30}$ H $_{56}$ O $_{3}$. Aus Myristinsäureester (Kp. $_{15}$ 167—170°) bei 125—130° u. 15—20 mm Druck. F. 37—38°. Hydrolyse gibt Diridecylketon, F. 78—79°. — Die Hydrolyse der Ketosäureester wurde mit einer 5°/oig. Lsg. von KOH in 90°/oig. A. durchgeführt. (J. Amer. chem. Soc. 55. 1697—1700. April 1933. Madison, Wisconsin, Univ.)

Bruno Kisch, Katalytische Desaminierung von Aminosäuren. Vf. stellt im Zusammenhang die mit seinen Schülern erhaltenen Ergebnisse über die katalyt. Desaminierung von Aminosäuren dar. (Fermentforschg. 13 [N. F. 6]. 433—42. 1932. Köln, Univ., Physiolog. Inst.)

M.-Th. Régnier, Extraktion von Glutathion aus Bierhefe. Ausgangsmaterial ist bei tiefer Temp. im Vakuum getrocknete Bierhefe. Zur Extraktion wird nach verschiedenen Verss. mit anderen Lösungsmm. wss. A. benutzt. Aus diesem Auszug erfolgt zunächst Fällung von Glutathion als Pb-Salz, das dann mit 0,5-n. H₂SO₄ zers. wird. Zur Reinigung stellt Vf. schließlich das Cu-Salz nach Hopkins her. Aufarbeitung wie üblich. (C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 112. 526—28. 17/2. 1933.) Schöb.

Karl Josephson und Stig Proffe, Zur Kenntnis synthetischer Hexosephosphorsäureester. II. (I. vgl. C. 1930. II. 2634.) Durch Phosphorylierung von 3-Acetyl-6-tritylmonoacetonglucose stellen Vff. das Ba-Salz der 6-Trityl-3-acetylmonoacetonglucose-5-phosphorsäure dar u. durch dessen Verseifung die Glucose-5-phosphorsäure selbst. Diese wird von Hefe auch bei Ggw. von Glucose viel langsamer vergoren als der freie Zucker, dürfte also als Zwischenprod. beim glykolyt. Zerfall keine Rolle spielen. — 6-Trityl-3-acetyl-1,2-isopropylidenglucose-1,4, C₃₀H₃₂O₇, aus A. mit W. weiße Flocken von unscharfem F. [a]Hg gelb — -16° (Chlf.; c = 3,15). — Ba-Salz der Glucofuranose-5-phosphorsäure, C₆H₁₁O₉PBa, aus W. mit A. amorpher Nd., [a]p²⁰ = +15,8°. Die Säure gibt ein krystallisiertes Strychninsalz, aus A. in Nadeln. (Biochem. Z. 258. 147—53. 8/2. 1933. Stockholm, Hochsch.; Norrköping, Techn.-Schule.)

Horace S. Ishell, Die CaCl₂-Modifikationen der Mannose und Gulose. Vf. wendet seine BaCO₃-Oxydationsmethode (C. 1932. II. 1003) auf Zucker u. deren Legg. an, um Einblick zu gewinnen in die Isomerieänderungen, die die Mutarotation begleiten u. um den Einfluß von Salzen auf das Gleichgewicht zu studieren. Während α - u. β -d-Mannose durch Br in Ggw. von BaCO₃ zu δ -Lactonen oxydiert werden, entsteht aus der CaCl₂-Verb. der Mannose durch Oxydation vorwiegend γ -Lacton. d-Mannose, $CaCl_2$ -4 H_2O hat also wahrscheinlich 1—4-Ringstruktur. Nach einer Oxydationsdauer von 5 Minuten sind $49^0/_0$ des Zuckers oxydiert. Der oxydierte Anteil besteht zu $76^0/_0$ aus γ -Lacton u. zu $24^0/_0$ aus δ -Lacton (ber. aus den Drehwerten). — Bei der α -d-Gulose $CaCl_2$ - H_2O -Verb. verläuft die Mutarotation komplizierter als bei Einstellung eines Gleichgewichts zweier Isomerer; $[\alpha]_0^{20} = +34^0$ (nach 1,4 Minuten in W.), konstant —167° ($c=3,329^0/_0$). (J. Amer. chem. Soc. 55. 2166—67. Mai 1933. Washington, Bureau of Standards.)

Tsukumo Tomonari, Über die Beeinflussung der Brechung von Flüssigkeitsgemischen durch Nitrocellulose verschiedener Stabilität. Inhaltlich ident. mit der C. 1932. I. 2573 referierten Arbeit. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 465B—467B. 1932.)

DZIENGEL.

T. Tomonari, Über die Beeinflussung der Brechung von Flüssigkeitsgemischen durch geringere Säuremengen. Die aus instabiler Nitrocellulose isolierte Fremdsubstanz (vgl. C. 1932. I. 2573) bewirkt eine starke Brechungsänderung von Fl.-Gemischen,

wie z. B. Aceton-Methanol. Vf. stellt fest, daß geringe Säuremengen (HNO₃, H₂SO₄, Eg.) ähnlich starke Brechungsänderungen in Aceton-Methanolgemischen hervorrufen u. nimmt daher an, daß auch die Fremdsubstanz Säuregruppen enthält; z. B. als saurer Schwefelsäureester oder als nitrierte Carbonsäure. (Angew. Chem. 46. 269—71. 13/5. 1933.)

Desmaroux, Beständigkeit der Nitrocellulosen: Unterscheidung zwischen der Zersetzung durch innere Verbrennung und der Zersetzung durch Verseifung. (Vgl. C. 1982. II. 522.) Beim Erhitzen von Nitrocellulose im Autoklaven auf 132° in Ggw. einer zur Verdünnung der entstehenden HNO3 genügenden Menge W. findet — wie aus der Best. der Gewichtsverluste u. der N-Gehh. hervorgeht — in der Hauptsache innere Verbrennung u. Lsg. der Ringbindungen statt, dagegen verursacht die Verseifung nur etwa ¹/₁₂—¹/₃ der Gewichtsverluste. Aus der Best. der durch Ringzers. gebildeten Glucose ergibt sich, daß diese Rk. etwa 17—21°/₀ der Gewichtsverluste entspricht. Zur Unters. der sekundären Rkk. wird Nitrocellulose mit einem großen Überschuß an HNO3 auf 40° erhitzt. Hierbei sind die Gewichtsverluste zu ²/₃ durch Verseifung der nitratisierten Gruppe verursacht. Bei Ersatz der HNO3 durch H₂SO₄ gleicher Konz. werden wesentlich geringere Gewichtsverluste beobachtet, woraus sich schließen läßt, daß HNO3 mehr durch Oxydation als durch ihre H die Verseifung bewirkt. In beiden Fällen zeigt Nitrocellulose mit höherem N-Geh. größere Beständigkeit als weniger nitrierte Nitrocellulose. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1394—96. 8/5. 1933.) R. K. Müller.

H. A. Thomas, Oxycellulose und Hydrocellulose: Nachweis, Eigenschaften und wahrscheinliche Unterschiede in der Konstitution. Zum selektiven Nachweis von Oxycellulose benutzt Vf. die erhöhte Affinität der Oxycellulose für Metalle in Lsgg. ihrer Salze: bei Einlegen in $FeSO_4$ bzw. $FeCl_3$ -Lsg., Abspülen u. Behandlung mit K_3 Fe(CN) $_6$ -bzw. K_4 Fe(CN) $_6$ -Lsg. wird Oxycellulose tief blau, Baumwolle u. Hydrocellulose nur ganz schwach gefärbt. Ein anderer selektiver Nachweis beruht auf der Bldg. von PbCrO, durch Einlegen in Pb-Acetatlsg. u. anschließende Behandlung mit Na₂CrO₄-Lsg., oder auf der Blaufärbung bei Behandlung mit FeCl3-Lsg., Abspülen u. Einlegen in K3Fe(CN)8-Lsg. wegen Vereinigung von Metallaffinität u. Reduktionsvermögen bei Oxycellulose. Rohbaumwolle wird vorher 10 Min. mit einer Lsg. von 3 g Perminal KB u. 5 g Na₂CO₃ im I gekocht; bei gefärbtem Material wird der Farbstoff durch ½-std. Behandlung bei 40° mit einer 0,5°/oig. Lsg. von Na-Hydrosulfit u. etwas NH₃ oder einer 0,1°/oig. Lsg. von Titanosulfat oder -chlorid oder durch 1/4-std. Kochen mit einer 10/0 ig. Lsg. von Seife u. 0,5% Na₂CO₃ unter Zusatz von Carboraffin abgezogen. Bas. Farbstoffe haben eine größere Affinität für Oxycellulose als für Hydrocellulose u. unveränderte Baumwolle; aber wenn erst mit Tannin gebeizt u. mit Brechweinstein fixiert wird, zeigen alle drei Materialien dieselbe Farbtiefe. Direkte Baumwollfarbstoffe haben eine viel geringere Affinität für Oxycellulose, als für Baumwolle oder Hydrocellulose. Bas. u. direkte Baumwollfarbstoffe haben eine etwas geringere Affinität für Hydrocellulose als für Baumwolle. Beim Färben mit S-Farbstoffen u. Indigo- oder Anthrachinonküpenfarbstoffen war die Farbtiefe bei Oxycellulose geringer, bei Hydrocellulose etwas geringer als bei Baumwolle. — Vf. nimmt an, daß neben einer Kettenverkürzung bei der Hydrocellulosebldg, eine Öffnung der 6-Ringe der Endglieder unter Auftreten der reduzierenden Aldehydform, bei der Oxycellulosebldg. außerdem eine Oxydation von Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen stattfindet; wahrscheinlich wird auch die CH₂OH-Gruppe in Stellung 6 im Glucosemolekül zu einer Aldehydgruppe oxydiert. Vf. schlägt daher für Hydrocellulose u. Oxycellulose aus Baumwolle die Bezeichnung "aldehyd." bzw. "carboxyl. Baumwolldextrin" vor. Bei der Aufnahme von Fe' durch Oxycellulose findet vielleicht Brückenbldg, zwischen 2 benachbarten Ketten statt: $2 \text{ R} \cdot \text{C(O)} \cdot \text{OH} + \text{FeSO}_4 \longrightarrow \text{R} \cdot \text{C(O)} \cdot \text{O} \cdot \text{Fe} \cdot \text{O} \cdot \text{C(O)} \cdot \text{R} + \text{H}_2 \text{SO}_4$; der Dextrinmetallkomplex ist in W. bei 80° ziemlich stabil. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Transact. 79-86. 31/3. 1933. Blackley, Manchester, Imp. Chem. Industries.) KRÜGER.

Paul Schorygin und J. Rymaschewskaja, Über die Methylenäther der Cellulose und über ihre Acetate. Vff. methylenieren Cellulose mit Methylal $\mathrm{CH_2}\cdot(\mathrm{OCH_3})_2$ in Ggw. von Eg., Eg.-Anhydrid u. Katalysatoren, wie $\mathrm{H_2SO_4}$ oder $\mathrm{ZnCl_2}$. Cellulose wird zuerst mit Eg. + $\mathrm{H_2SO_4}$ (7,5%) $\mathrm{H_2SO_4}$ vom Gewicht der Cellulose) vorbehandelt, dann Methylal (4 Mol auf 1 $\mathrm{C_6H_{10}O_5}$) u. Eg.-Anhydrid zugesetzt u. das Gemisch 6—78 Stdn. bei 30% stehen gelassen. Nach 78 Stdn. entsteht ein Prod. mit 27,68% $\mathrm{CH_3COOH}$ u. 7,44% $\mathrm{CH_2O_3}$ (0H₂CO₂C) für das Vff. die Formel $\mathrm{-O-C_6H_7O(OH)}(\mathrm{OAc})(\mathrm{OCH_2OH})\mathrm{-O-C_6H_7O(OH)_2(OAc)}\mathrm{-O-vorschlagen}$. In einer 2. Vers.-Reihe wird Cellulose erst acetyliert u. dann methyleniert. Es entstehen Prodd. mit z. B. 60,05% $\mathrm{CH_3COOH}$ u. 2,32% $\mathrm{CH_2O_3}\mathrm{-OCH_2O_$

für die Vff. die Formel $-O-C_6H_7O(OAc)_2(OCH_2OAc)-O-C_6H_7O(OAc)_3-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_3-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_3-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_2-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_3-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_3-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_2-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_3-O-C_6H_7O\cdot(OAc)_2-O-C_6H_7O\cdot(OA$

W. H. Hunter und Theodore T. Budrow, Die Jodierung von Phenol unter wasserfreien Bedingungen. Nach COFFMAN (J. chem. Soc. London 115 [1919]. 1040) wird die Jodierung von Phenolen stets durch HOJ u. nicht durch J bewirkt; COFFMAN nimmt an, daß bei der von älteren Autoren (SCHALL [1883]; BIRNBAUM u. REINBERG [1882]) ausgeführten Jodierung von Phenolaten W. nicht vollständig ausgeschlossen war. Bei der Darst. von C₆H₅ONa aus C₆H₅OH u. NaOH zeigte sich, daß das Hydrat $C_8H_5ONa + H_2O$ sich nur schwer völlig entwässern läßt. Vff. stellten C_8H_5ONa deshalb aus Phenol u. Na in Xylol bei 100-1200 her. Dieses Phenolat reagiert, in Xylol suspendiert, sehr rasch mit J; die Rk. erfolgt ungefähr ebenso rasch wie in wss. Lsg. u. verlangsamt sich erst, nachdem ca. 0,8 Mol J umgesetzt sind. Bei der Rk. tritt. eine blaue Färbung auf, das blaue Prod. wird durch das ausgeschiedene NaJ adsorbiert oder okkludiert, ist unl. in A., Ä. u. Bzl. u. wird durch W. zers. Insgesamt setzt sich bei der Rk. ca. 1 Mol J mit 1 Mol C₆H₅ONa um. Das Hauptprod. der Rk. ist o-Jodphenol, daneben entstehen geringe Mengen Di- u. Trijodphenol u. eine schwach gelbe Verb. vom F. 116-1180, die keine Phenoleigg. aufweist. Der rasche Verlauf der Rk. zeigt, daß die Jodierung von Phenolat bei Abwesenheit von W. nicht, wie COFFMAN annimmt, unter vorheriger Bldg. von HOJ verläuft; für Jodierungen in wss. Lsg. kann die Theorie von Coffman zutreffen. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2122-25. Mai 1933. Minneapolis, Univ. of Minnesota.) OSTERTAG.

Shingo Andō, Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Phenol unter hohem Druck. II. (I. vgl. C. 1931. II. 3468.) Die Hydrierung von Phenol wird diesmal unter verringerter H₂-Zugabe (Phenol: H₂ jetzt 1:3 statt 1:5) über Ni bei 250—360° durchgeführt. Bis 250° wird Cyclohexanol gebildet. Oberhalb 250° wird Cyclohexanot teilweise dehydriert zu Cyclohexanon, das als Bisulfitverb. isoliert werden konnte, teils erfolgt Dehydratation zu Cyclohexen, das etwa zu ½ weiter zu Benzol dehydriert u. zu ²/3 zu Cyclohexan hydriert wird. Es scheinen temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen Cyclohexanol u. Cyclohexanon wie zwischen Cyclohexan u. Benzol zu bestehen. Als stabiles Prod. kann Cyclohexen durch Dehydratation von Cyclohexanol über Al₂O₃, das keine hydrierende u. dehydrierende Wrkg. besitzt, gewonnen werden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 35. 455 B—458 B. Okt. 1932. Imp. Fuel Research Inst. Japan.)

Shingo Andō, Hydrierte Produkte aus Phenolöl im Tieftemperaturteer. I. II. (Vgl. vorst. Ref.) In Fortführung der früheren Unterss. (l. c.), in denen Phenol unter Druck über Nickel reduziert wurde, wurde nun eine Fraktion von 200—250° aus gereinigten Phenolen aus Tieftemperaturteer hydriert. Bei 250° u. 100 at H₂ wurden Alkohole der Cyclohexanolreihe erhalten, die zwischen 160 u. 230° siedeten u. für gleiche Zwecke wie Cyclohexanol verwendbar waren. Bei Red. dieser Alkohole über Ni, 335° u. 50 at H₂ Anfangsdruck wurden KW-stoffe (Cyclohexanreihe) erhalten, die 5°/₀ umgesätt., 6,3°/₀ aromat. u. 88,7°/₀ gesätt. KW-stoffe enthielten. Die Alkohole wurden bei 300° über Al₂O₃ in N₂ weitgehend dehydratisiert, so daß ein dünnes, farbloses Öl von Cyclohexenen erhalten wurde. Mit Essigsäureanhydrid konnten die Alkohole zu Cyclohexylacetaten verestert werden (vgl. auch Jap. P. 97 864). Diese waren eine angenehm riechende farblose Fl. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 86 B—90 B. März 1933. Imp. Fuel Research Institut Japan. [Orig. engl.].)

S. Ando, Die katalytische Hydrierung von Phenolen unter hohem Druck. Die Arbeit deckt sich inhaltlich mit vorst. referierten Arbeiten. (J. Fuel Soc. Japan 12. 62—68. Mai 1933. Imp. Fuel Research Institute Japan.)

J. Schmidt.

A. Mailhe, Über die pyrogene Zersetzung von Cyclohexan und Cyclohexen in Gegenwart von Silicagel. (Vgl. C. 1931. I. 2602 u. früher.) Die in der l. c. beschriebenen Weise durchgeführte Zers. des Cyclohexans zeigte, daß zunächst (von 600° ab) durch Dehydrierung Cyclohexen entsteht, welches z. T. in C₆H₆, z. T. durch Sprengung der Doppelbindung in Hexen übergeführt wird (vgl. Jones, C. 1916. I. 210). Die Zers, des letzteren gibt ein Gemisch von Olefinen, hauptsächlich Propylen, z. T. sogar CH₄.

Gegen 700° u. besonders bei 750° findet dann eine pyrogene Kondensation der Äthylen-KW-stoffe zu C₆H₆, Toluol, Xylol, Naphthalin, Anthracen u. höheren KW-stoffen (Teer) statt. — Vergleichende Verss. zeigten, daß die Zers. des Cyclohexens bereits bei 550° beginnt u. bei höheren Tempp. (650—750°) die gleichen Prodd. wie oben liefert. (Chim. et Ind. 29. 759—65. April 1933.)

Marcel Godchot, Max Mousseron und Robert Granger, Über die Gewinnung neuer aktiver Aminocyclanole. (Vgl. C. 1933. I. 2543 u. früher.) In Fortsetzung ihrer Unterss. beschreiben Vff. die Zerlegung von 3 weiteren Aminocyclanolen. — A. d_i l-2-[Athylamino]-cyclohexanol-(1), C₈H₁₇ON (I), schon von Brunel (1905) dargestellt, Kp.₁₆ 107—108°, F. 35°. Hydrochlorid, F. 155°. Mit d-Weinsäure in absol. A.-Aceton das saure d-Tartrat, F. 123—124°, [α]_p = +13,90°, welches sich durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus 93-grädigem A.-Aceton (4:1) spaltet in das saure d-Tartrat des l- u. d-I, ersteres wl., derbe Prismen, F. 156-157°, $[\alpha]_D = -21,34°$, letzteres II., mikrokrystallin, F. 148—149°, $[\alpha]_D = +52,20°$. Mit I-Weinsäure analog das saure l-Turtrat des d,l-I, F. 123—124°, [α]_D = -13,70°, u. daraus das saure l-Turtrat des d- u. l-I, ersteres F. 156—157°, $[\alpha]_D = +21,20^\circ$, letzteres F. 148—149°, $[\alpha]_D = -51,70^\circ$. Aus diesen Tartraten mit KOH u. Ä. d- u. l-I selbst, Kp_{-16} 99—100°, F. 38°, $[\alpha]_D = \pm 89,20^{\circ}; Hydrochloride, F. 150-151^{\circ}, [\alpha]_D = \pm 69,70^{\circ}.$ B. d,l-2-[Propylamino]-cyclohexanol-(1), C9H19ON (II). Aus Cyclohexenoxyd u. Propylamin in A. bei 120°. Kp. 117-118°, F. 39°. Hydrochlorid, F. 181-182°. Das in absol. A.-Essigester dargestellte saure d-Tartrat spaltet sich schwierig durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester-absol. A. (4:1) in das saure d-Tartrat des l- u. d-II, ersteres wl., F. 160 bis 161° , $[\alpha]_{\rm D} = -22,20^{\circ}$, letzteres leichter l., F. $151-152^{\circ}$, $[\alpha]_{\rm D} = +54,0^{\circ}$. Daraus d- u. l-II selbst, F. 45° , $[\alpha]_{\rm D} = \pm 90,45^{\circ}$. — C. d,l-4-Methyl-2-[methylamino]-cyclohexanol-(1), C₈H₁₇ON (III). Aus 4-Methylcyclohexanoxyd u. CH₃·NH₂ in A. bei 120° . Kp. 112-1130. Hydrochlorid, F. 115-1160. In absol. A. das saure d-Tartrat, F. 153 bis 154°, [a]_D = +13,04°. Dieses spaltet sich durch wiederholte Krystallisation aus 95-gradigem A.-Aceton (4:1) in das saure d-Tartrat des d- u. l-III, ersteres wl., Nadeln, F. 164—165°, $[\alpha]_D = +39.82^\circ$, letzteres leichter l., Prismen, F. 159—160°, $[\alpha]_D = -15.75^\circ$. Daraus d- u. l-III selbst, ölig, Kp_{-16} 110—111°, $[\alpha]_D = \pm 52.50^\circ$. — Die Quotienten $\alpha_{436}/\alpha_{546}$ betragen für I, II u. III 1,653, 1,654 u. 1,629. — Aus den bisherigen Unterss. folgt, daß Substitution am N das Drehungsvermögen erhöht, u. zwar um so mehr, je schwerer der Substituent ist. Der Quotient der Rotationsdispersion ist bei den N-substituierten Verbb. konstant. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1511—12. LINDENBAUM. 15/5. 1933.)

Léon Palfray, Sébastien Sabetay und Marcu Rotbart. Über einige Aldehyde mit Atherfunktion. (Vgl. C. 1982. I. 2318 u. früher.) Vff. haben nach dem l.c. beschriebenen Verf. einige weitere Aldehyde mit Ätherfunktion dargestellt, welche der Cyclohexanreihe angehören. Die Ausbeuten an den Acetalen lassen sich wesentlich verbessern, wenn man nach Erhitzen unter at-Druck noch unter Druck höher erhitzt. Diese Acetale mit einem O in β sind viel schwieriger hydrolysierbar als die gewöhnlichen Acetale. Vff. haben H₂SO₄ in verd. Essigsäure verwendet. Für jedes Acetal existiert eine optimale Konz. an H₂SO₄. Das Agens muß hinreichend stark sein, darf aber weder den gebildeten Aldehyd verharzen oder polymerisieren noch die Ätherfunktion angreifen. — Cyclohexoxyacetaldehydäthylacetal, C₀H₁₁O·CH₂·CH(OC₂H₅)₂. 1 g-Mol. Cyclohexanol mit Na-Pulver in Toluol umsetzen, letzteres entfernen, auf 140° erhitzen, 1 g Cu-Pulver u. 1 g-Mol. Bromacetal zugeben, zuerst im Ölbad, schließlich im Autoklaven 4 Stdn. auf 180° erhitzen, in W. gießen u. ausäthern. Kp.₁₂ 115°, D.²⁰₄ 0,9424, $n_{D}^{20} = 1,4394, M_{D} = 60,33$ (ber. 60,34). — Cyclohexoxyacetaldehyd, $C_{6}H_{11}O$ CH_{2} CHO. 20 g des vorigen, 25 ccm Eg. u. 100 ccm 10/0 ig. H2SO4 im CO2-Strom ca. 2 Stdn. kochen, in W. gießen, ausäthern, mit NaHCO3 waschen u. fraktionieren, Kopffraktionen überführen in das Semicarbazon, aus Essigester + Lg., F. (bloc) 175°, dieses mit 2^0 /oig. H₂SO₄ im Dampfstrom erhitzen. Kp.₁₄ 71°, D.²⁰₄ 1,008, n_D²⁰ = 1,4712, M_D = 39,40 (ber. 38,60). — Darst. der folgenden Verbb. analog mit den 3 Methylcyclohexanolen. o-Methylcyclohexoxyacetaldehydäthylacetal, $C_{13}H_{26}O_{3}$, $Kp_{.18}$ 124—126°, $D_{.}^{20}$ 40,9369, $n_{D}^{20}=1,4374$, $M_{D}=64,37$ (ber. 64,96). — o-Methylcyclohexoxyacetaldehyd, $C_{9}H_{16}O_{2}$, Kp.₁₂ 85—88°, D.^{16,5} 41,030, n_D^{16,5} = 1,4698, M_D = 42,24 (ber. 43,20). Semicarbazon, F. (bloc) 152—152,5°. — m-Methylcyclohexoxyacetaldehydäthylacetal, C₁₃H₂₆O₃, Kp.₁₂ 120 bis 121°, D. 18,5 4 0,9302, $n_D^{18,5} = 1,4402$, $M_D = 65,19$. — m-Methylcyclohexoxyacetaldehyd, $C_9H_{16}O_2$, Kp_{14} 84—86°, D. 17 0,9958, $n_D^{17} = 1,4643$, $M_D = 43,25$. Semicarbazon, aus Essigester, F. (bloe) 175°. — p-Methylcyclohexoxyacetaldehyddithylacetal,

C₁₃H₂₆O₃, Kp.₁₂ 125—126°, D.¹⁸₄ 0,9325, np¹⁸ = 1,4374, Mp = 64,67. — p-Methylcyclohexoxyacetaldehydsemicarbazon, F. (bloc) 187—188°. — Die Aldehyde sind bewegliche Fll., welche Schiffsches Reagens sofort röten u. stark nach Melone riechen. Wahrscheinlich liegen die trans-Isomeren vor. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1508—10. 15/5. 1933.)

Frèrejacque, Acetylsulfat und saures Sulfat des Camphers. REYCHLER (1898) hat beobachtet, daß bei der Sulfonierung des Camphers mit Acetanhydrid- $\rm H_2SO_4$ außer der krystallisierten Sulfonsäure eine amorphe Säure entsteht, welche keine Ketongruppe mehr enthält. Wird die Mutterlauge der krystallisierten Säure mit W. gefällt, so besteht der Nd., entgegen REYCHLERS Angabe, nicht aus reinem Campher, sondern enthält einen in PAe. swl. Anteil, welcher sich durch fraktionierte Krystallisation aus A. in 2 Verbb. zerlegen läßt. Die leichter l. bildet derbe Prismen oder watteartige Nadeln, F. gegen 150°, Zers. gegen 160°, [α]₅₄₆²⁰ = -32,5° in Chlf., -29,1° in A., [α]₄₃₆²⁰ = -53,2° in Chlf., -48,5° in A. Die andere bildet perlmutterglänzende Blättchen, F. gegen 167° (Zers.), u. ist opt.-inakt. Beide besitzen die Formel $\rm C_{12}H_{18}O_5S$; die zweite ist die der

I C₈H₁₄ CH

II C₈H₁₄ CO·SO₃·O·CO·CH₃

Crsten entsprechende Racemform, denn sie konnte auch durch Sulfonierung von

ersten entsprechende Racemform, denn sie konnte auch durch Sulfonierung von d,l-Campher erhalten werden. Die Verbb. sind neutral u. werden durch W. bei 100° leicht hydrolysiert unter Abspaltung von CH₃·CO₂H; die resultierende Lsg. verbraucht zur Neutralisierung 2 Moll. Alkali pro Mol. Verb. Bei 140° werden etwas Campher u. H₂SO₄ gebildet. Offenbar liegen d- u. d,l-Campheracetylsulfat (I) vor. Diese Formel erklärt, daß die Verbb. nicht oximierbar u. unl. in Alkalien sind. Ausbeute an I 6—7°/₀ des verwendeten Camphers. — Durch Hydrolyse von d-I mit W. von 100° entsteht saures d-Camphersulfat (II), amorph (auch die Salze), [a]₅₄₈²⁰ = —40°, [a]₄₃₈²⁰ = —78° in W. Liefert mit Acetanhydrid I zurück u. besitzt alle Eigg. der REYCHLERschen amorphen Säure, welche ein Gemisch von d- u. d,l-II ist. Wird die wss. Lsg. von II lange auf 100° oder einige Stdn. auf 125° erhitzt, so geht die Linksdrehung zurück u. schließlich in Rechtsdrehung über, ohne daß H₂SO₄ frei wird. Wahrscheinlich isomerisiert sich II zu einer Sulfonsäure. Eine analoge Isomerisierung tritt ein, wenn man d-I durch k. alkoh. KOH oder verd. wss. Lauge bei 100° verseift; das Mol. zerfällt in CH₃·CO₂H u. eine Sulfonsäure von [a]₅₄₈²⁰ = +57,5° in W., deren wss. Lsg. bei 150° nicht hydrolysiert wird. Diese Sulfonsäure ist nicht ident. mit der krystallisierten Säure von REYCHLER. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1513—15. 15/5. 1933.)

A. Garcia Banus und J. Guiteras, Über die Darstellung des Biphenyls. Bei der Darst. von Biphenyl nach dem Verf. von Lowe u. James (C. 1924. I. 1664) ist folgendes zu beachten. Optimal ist ein Nickelchromdraht von 0,25 mm Durchmesser u. eine Temp. von 1020 bis 1030°. Die erzeugte Biphenylmenge nimmt mit der Zeit beträchtlich zu, ebenso aber die Menge der gleichzeitig entstehenden teerigen Nebenprodd. Nach 10—12-std. Benutzung ein u. desselben Bzl. stören Graphitablagerungen stark, so daß es sieh empfiehlt, die Operation nicht länger fortzuführen. (An. Soc. españ. Fisica Quim. 31. 255—59. 15/4. 1933. Barcelona, Univ.)

Maurice Loury, Untersuchungen über die Acetylencarbinole: Phenylcarbäthoxy-[phenyläthinyl]-carbinol, $C_{18}H_{16}O_3$. (Vgl. C. 1932. II. 1288.) Das allgemeine Verf. zur Darst. der Diaryl-[aryläthinyl]-carbinole, Kondensation eines Ketons mit einem Ar-C: C-MgX, ist nicht mehr verwendbar, wenn man eine Gruppe einführen will, welche ihrerseits mit RMgX-Verbb. reagiert, z. B. CO₂H oder CO₂R. Um Carbinole vom Typus (Ar) (CO₂R)C(OH)·C: C-Ar' darzustellen, hat Vf. 2 andere Verff. untersucht: 1. Kondensation eines Ketons mit einem Acetylen in Ggw. von trockenem Alkali. Dieses Verf. versagte im vorliegenden Fall, weil der Benzoylameisenester durch Alkalien sehr leicht verseift wird; mit festem KOH bildet sich sofort das beständige Salz C₆H₅·CO-CO₂K. — 2. Kondensation eines Ketons mit Na-Phenylacetylen zu >C(ONa)·C: C-C₄H₅. Nach diesem Verf. hat Vf. dargestellt: Phenylcarbäthoxy-[phenyläthinyl]-carbinol, (C₆H₅) (CO₂C₂H₅)C(OH)·C: C-C₆H₅. In die stark gekühlte Suspension von Na-Phenylacetylen in absol. Ä. allmählich unter Vermeidung jeder Temp. Erhöhung äth. I.sg. von Benzoylameisensäureäthylester einrühren, schließlich überschüssigen Eg., mit Ä. verd., zugeben, mit W. aufnehmen usw. Hellgelbes Öl, Kp. 185—190°, nach Erstarren aus Lg. weiße, oktaedr. Krystalle, F. 80—81°. Ausbeute ca. 50°/0. Das Carbinol ist dimorph; bei den ersten Darstst. zeigten die Krystalle F. 55—56°, welcher sich später spontan auf 80—81° erhöhte. Unl. in W., sonst l., ferner l. in k. konz. Laugen. Wird durch h.

5%, ig. alkoh. KOH wieder in Phenylacetylen u. Benzoylameisenester bzw. -säure gespalten. Mittels CH3MgJ wurde 1 bewegliches H-Atom festgestellt. (C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 196. 1329—31. 1/5. 1933.)

LINDENBAUM.

C. F. H. Allen und E. W. Spanagel, Die Struktur des aus Anhydroacetonbenzil erhaltenen Diketons. (Vgl. C. 1933. I. 1122.) Die l. c. beschriebene Verb. $C_{31}H_{21}O_{2}$ ist schon früher von JAPP isoliert worden. Bezüglich der Konst. der Verb. kann man annehmen, daß bei der Abspaltung von W. aus Anhydroacetonbenzil zunächst 1,2-Diphenylcyclopentadien-(2,5)-on-(4) entsteht, das sich zu einem dimolekularen Prodzusammenlagert. Da diese Addition an der 1,4-Stellung des einen Moleküls erfolgt, ergibt sich für das Dimere die Konst. I. Dieser Formel entsprechend zerfällt es beim

Erhitzen unter CO-Abspaltung; man erhält zwei Ketone $C_{31}H_{21}O$, weil das zunächst entstehende Keton II bei höherer Temp. in III übergeht. III wurde durch eine längere Reihe von Rkk. zum o-Diphenylbenzol abgebaut. — Tetraphenylcyclopentad ienon addiert Maleinsäureanhydrid unter Bldg. einer Verb. mit CO-Brücke. (Canad. J. Res. 8. 414. April 1933. Montreal, Mc Gill Univ.) OSTERTAG.

Kurt Alder und Gerhard Stein, Zur Polymerisation cyclischer Kohlenwasserstoffe. IV. Über die stereoisomeren Formen perhydrierter Naphtho- und Anthrachinone. (III. vgl. C. 1932. II. 2048.) Bei den Polymerisationsvorgangen cycl. KW-stoffe ist festgestellt worden, daß von mehreren ster. möglichen Vorgängen immer nur einer eintritt. Vff. haben die analoge Unters. bzgl. der Addition acycl. u. cycl. Diene an Chinone durchgeführt. In den Mono- u. Bisdienchinonen hat jedes ringverknüpfende C cin H-Atom in Nachbarstellung zu einem Carbonyl, so daß die Möglichkeit zu ster. Isomerisationen gegeben ist. — A. Monod iene hin one. Für Butadienchinon ist bereits früher gezeigt worden (C. 1929. II. 2454), daß Katalysatoren, wie Eg.-HBr, eine Benzolisierung (Enolisierung unter Übergang des Tetrahydrobenzolsystems in ein benzoides) bewirken (zu II). Da dabei die für die Unterss. wesentlichen H-Atome beterffenenden unter Ubergang des Tetrahydrobenzolsystems beterffenenden unter Ubergang des Tetrahydrobenzolsystems in ein benzoides) bewirken (zu II). troffen werden, mußte dieser Wanderung vorgebeugt werden. Das geschah durch Red. mit Zinkstaub u. Eg. zum Dihydroderiv. III, das nicht mehr "benzolisiert" wird. Isomerisation von III konnte nicht erzielt werden, obwohl eine eis- u. eine trans-Form (Deriv. des △2-Oktalins!) möglich ist. Hingegen läßt sich das aus III katalyt. erhältliche Tetrahydromonobutadienchinon (IVa) von sd. Acetanhydrid quantitativ isomerisieren, wobei die Diketonnatur (Dioxim) u. das Kohlenstoffskelett erhalten bleiben. Letzteres wurde so bewiesen, daß dem gesätt. sauerstoffsubstituierten Ring mit Brom 2 H wieder entzogen wurden, u. der gebildete Tetrahydrobenzolring durch den entstehenden Bromwasserstoff gleichzeitig benzolisiert wurde. Beide Isomeren (IVa u. IVb) liefern das gleiche Tetrahydro-α-naphthobydrochinon (V). Die Konfiguration des Umlagerungsprod. (trans-Form, IVb) ergab sich aus der Oxydierbarkeit (mit Salpetersäure) zu trans-Hexahydrophthalsäure u. Oxalsäure. Aus IVa entstand hingegen überraschenderweise nur Adipinsäure u. Bernsteinsäure statt der theoret. zu erwartenden eis-Hexahydrophthalsäure. Es scheint ein Charakteristikum von eis-Verbb. vorzuliegen, denn Tetrahydromonocyclopentadienchinon (VI), das sicher nur in der cis-Form existenzfähig ist, gibt gleichfalls nicht eis-Endomethylenhexahydrophthalsäure, sondern Cyclopentan-1,3-dicarbonsaure u. Bernsteinsaure — übrigens ist hiermit der Beweis geliefert, daß Cyclopentadien sich an Chinon wie alle anderen Diene in 1,4-Stellung anlagert - u. ebenso gibt Tetrahydromonocyclohexadienchinon (VII) nur Bernsteinsäure u. cis-Hexahydrophthalsäure bei der Oxydation mit Salpetersäure. Die cis-Verbb. werden offenbar ausschließlich an den Ringverknüpfungsstellen oxydativ angegriffen, die trans-Verbb, auf der anderen Seite des Sauerstoffs. Da weiter unten das Auftreten von 41-endo-Äthylen-tetrahydro-o-phthalsaure bei einer analogen Oxydation mitgeteilt ist, nehmen Vff. an, daß bei den eis-Körpern der erste Angriff in einer schnellen Dehydrierung zwischen den benachbarten Zwillings-C-Atomen u. Ausbldg. einer Doppelbindung besteht, die weiter angegriffen wird. Bei den α-Dekalonen hat HÜCKEL (C. 1925. I. 956), worauf Vff. hinweisen, keine Abhängigkeit des Oxydationsverlaufs vom räumlichen Bau des Mol., sondern nur von der Natur des Oxydationsmittels festgestellt. - B. "Be-

wegliche" Bisdienehinone. Bei den Verbb. aus 2 Moll. aeyel. Dien u. 1 Mol. Chinon sind die seitlichen Sechsringe mit ihren umlagerungsfähigen Ringverknüpfungen besonders beweglich. Da die Prodd. schon einen völlig hydrierten Chinonkern enthalten, ist "Benzolisierung" nicht möglich. Bisbutadienchinon vom F. 155° (VIIIa), dessen Struktur sich aus der Oxydation mit alkoh. Kali u. Luft-O. zu Anthrachinon ergibt, verhält sich wie Bisisoprenchinon (C. 1929. II. 2454). Eine Spur alkoh. Kalis gibt sofort ein schwerlösliches, auf demselben Wege in Anthrachinon umwandelbares Isomeres vom F. 246° (VIIIc), das auch beim Erhitzen auf 200° aus VIIIa entsteht. Hydrierung von VIIIa gibt ein Tetrahydroderiv. vom F. 181° (IXa), die von VIIIc ein solches vom F. 244° (IXc), das auch aus IXa mit alkoh. Alkali entsteht. IXa u. IXc geben beide beim Behandeln mit Brom Okthracenhydrochinon (X), das sich leicht zum entsprechenden Okthracenchinon aufoxydieren läßt. — VIIIa (F. 155°) geht beim Behandeln mit Acetanhydrid in ein neues Isomeres vom F. 186º (VIIIb) über, das ebenfalls in Anthrachinon überführbar ist, u. von Alkali in VIIIe vom F. 246° umgewandelt wird. Tetrahydrierung liefert IXe u. eine neue, bei 137° sehmelzende Verb. IXb, die mit Alkali wieder IXe (F. 244°), mit Brom wieder X liefert. Die drei Isomeren VIII sind stereoisomer, die zugehörigen Tetrahydrokörper IX drei stereoisomere Perhydroanthrachinone, was folgendermaßen bewiesen wird: Theoret, sind fünf Perhydroanthrachinone möglich: zwei mit ausschließlicher eis-Verknüpfung sämtlicher Ringe, zwei ebenso trans- u. eines mit einer cis- u. einer trans-Verknüpfung. Die opt. Spaltbarkeit kann keinen eindeutigen Konfigurationsbeweis liefern, wohl aber die Oxydation. IXa liefert neben einem gelben neutralen, in W. unl. Rückstand eis-Hexahydrophthalsäure u. Adipinsäure, IXc neben dem gelben Rückstand trans-Hexahydrophthalsäure u. Adipinsäure. IXa muß danach beide Seitenringe in eis-Verknüpfung enthalten - da keine trans-Hexahydrophthalsäure entsteht! —, für IXe läßt sich hingegen nicht entscheiden, ob auf beiden Seiten trans-Konfiguration vorliegt oder nur auf einer da beim Auftreten von trans-Hexahydrophthalsäure der Rest des Mol. an einer Ringverknüpfung unabhängig von der Konfiguration als Adipinsäure abgesprengt werden muß. Da aber aus IXb neben Adipinsäure 90°/0 der Theorie an trans-Hexahydrophthalsäure erhalten werden, IXb also sieher einen Seitenring in trans-Stellung enthält, muß aus der Rk. IXb → IXe geschlossen werden, daß IXe beide Seitenringe in trans-Stellung enthält. Die danach IXb zuzuschreibende Konfiguration erklärt nach den unter a.) mitgeteilten Erfahrungen den glatten Reaktionsverlauf bei der Oxydation: es wird bevorzugt die eis-ständige Verknüpfung angegriffen. Analog VIII verhalten sich die strukturisomeren Bisisoprenchinone (XIa u. XIIa). Acetanhydrid erzeugt aus beiden neue Isomere (XIb u. XIIb), die ebenso wie die α-Verbb. mit alkoh. Alkali sofort in die schon früher beschriebenen trans-trans-Isomeren (XIc u. XIIc) übergehen. — Wie schon erwähnt, geht VIIIa (eis-eis-Form) bei kurzem Kochen mit Acetanhydrid in VIIIb (cis-trans-Form) über. Beide geben bei langem Kochen mit Acetanhydrid ein Gemisch von 60% cis-trans- u. 40% trans-trans-Form (VIIIc), das auch von der reinen transtrans-Form ausgehend erhalten werden kann. Bemerkenswert ist dabei die besonders rasche Umlagerung von VIIIa (s. u.). - Mit der Festlegung der Konfiguration der drei Isomeren IX ist noch nicht gesagt, welche der beiden eis-trans-[trans-trans]-Formen IXa [IXe] ist. Bzgl. IXe könnte eine Entscheidung auf opt. Wege getroffen werden, da die cine trans-trans-Form ein Racemat, die andere eine meso-Form ist. Ob IXa dem Modell XIII oder XIV entspricht, ist bei den Bisdienehinonen mit beweglichen Seitenringen schwer zu entscheiden, weil die eis-eis-Formen so leicht in die trans-Form übergehen, wobei die Möglichkeit "anallarer" Isomerie (Isomerie, bedingt durch die gegenscitige Lage ganzer Ringe; XIII = an-cis-Form, XIV = an-trans-Form) beseitigt wird. Solche Umlagerungsmöglichkeit ist nicht gegeben in Gruppe C. "Starre" Bisdienehinone. Sie entstehen aus 2 Moll. eyel. Dien u. 1 Mol. Chinon, sind also durch die eingebauten Brücken in ihrer Beweglichkeit zumindest stark eingeschränkt. Unter denselben Bedingungen wie VIIIa dürften sie sich mit enolisierenden Agenzien nicht umlagern. Das trifft in der Tat in bezug auf sehr verd. Alkalien u. sd. Acetanhydrid auf Biseyelohexadienchinon (XVa) u. Biseyelopentadienchinon (XVIa) zu. XVa gibt hingegen beim Kochen mit 50/0 is. alkoh. KÖH im N2-Strom ein hochschmelzendes Isomeres (XVb). Bei der katalyt. Hydrierung von XVa entsteht ein Tetrahydroprod. XVIIa, aus XVb ebenso XVIIb. XVIIa geht beim Erhitzen über den F. in XVIIb über. XVIIa u. XVIIb geben beim Behandeln mit Brom dasselbe Hydrochinon XVIII, das in das entsprechende Chinon leicht übergeführt werden kann: Die Isomerie muß wieder durch die H-Atome an den Ringverknüpfungsstellen bedingt sein,

die durch Dehydrierung u. Benzolisierung in der angegebenen Weise ja verschwinden. Handelt es sich bei XV u. XVII um anellare Isomerie oder die gleiche eis-trans-Isomerie wie bei den beweglichen Bisdienchinonen? Mit der Möglichkeit war modellmäßig jedenfalls zu rechnen, daß das Biscyclohexadienchmon u. sein Tetrahydroderiv. sich in die cis-trans- oder trans-trans-Form umlagern können. Eine Entscheidung darüber, ob der Sechsring mit 2-Kohlenstoffbrücke überhaupt in trans-Stellung an einen anderen Sechsring angegliedert werden kann, läßt sich an Hand des Tetrahydromonocyclohexadienchinons (VII, cis!) nicht entscheiden: Alkalien zers., Acetanhydrid wirkt nicht ein. Vff. haben daher das Reaktionsprod. (XIX) aus Monobutadienchinon u. △1,3-Cyclohexadien herangezogen, das einen beweglichen Seitenring enthält u. einen solchen, dessen Beweglichkeit eben fraglich ist. Während XIX selbst von Acetanhydrid nicht verändert wird, läßt sich das Tetrahydroderiv. (XXa) auf diesem Wege glatt in ein höherschmelzendes Isomeres (XXb) umlagern. Da nun weder das Tetrahydromono-, noch das Tetrahydrobiscyclohexadienchinon von Acetanhydrid verändert wird, folgern Vff., daß n u r der "bewegliche" Ring umgelagert wird. Beweis: Aus XXa entstehen mit Salpetersäure Adipinsäure, cis-Hexahydroterephthalsäure u. 3,6-Endoäthylen-A1-tetrahydrophthalsaure (XXI) (s. dazu weiter oben). XXb liefert unter gleichen Bedingungen nur trans-Hexahydrophthalsäure u. cis-Hexahydroterephthalsäure: bei XXa werden beide Ringverknüpfungsstellen gleichzeitig, bei XXb nur die eis-ständige angegriffen. Da aus XX b nicht auch die Endoäthylen-trans-hexahydrophthalsäure entsteht, kann nicht der zweite Ring ebenfalls in trans-Stellung umgelagert worden sein; er steht noch in cis-Lage — eben wegen der eingebauten Doppelbrücke — u. kann auch durch 1/2-stündiges Kochen mit 15% ig. alkoh, Lauge im N₂-Strom nicht umgelagert werden. Die Isomerie der Verbb. XV u. XVII beruht danach nicht auf trans-Verknüpfung eines oder beider Seitenringe. Da sie aber doch durch die 4 H-Atome an den Verknüpfungsstellen bedingt ist (s. oben), müssen sie in beiden Isomeren paarweise in cis- oder trans-Stellung stehen; es liegen die an-eis-Form XXII u. die an-trans-Form XXIII vor; die 1 s o m e r i s a t i o n kommt durch Umklappen eines starren Seitenringes an beiden Verknüpfungsstellen gleichzeitig zustande. — Analoges wurde am Biscyclopentadienchinon (XVIa) beobachtet. Hier ist trans-Verknüpfung der Seitenringe am Modell sehr unwahrscheinlich; u. doch findet auch hier mit Alkali eine Isomerisation (XVIb) statt. Beide Isomeren reagieren als doppelte Bicyclohepten-[1,2,2]-derivv. mit je 2 Moll. Phenylazid. Auch aus Folgendem ergibt sich, daß bei der Isomerisation das Ringskelett erhalten geblieben ist: Das Tetrahydroderiv. XXIVa von XVIa läßt sich in das Tetrahydroderiv. XXIVb von XVIb umlagern; beide geben mit Brom das Hydrochinon XXV. Auch das Cyclohexadiencyclopentadienchinon (XXVI) wird von Alkali glatt in ein Isomeres umgelagert. Es wird noch hervorgehoben, daß die beiden Isomeren XVIa u. XVIb sich in charakterist. Weise beim Schmelzen unterscheiden: a zerfällt stürm. in seine Komponenten, b schm. ohne Zers. u. zerfällt nicht bzw. erst viel höher. — Die Frage, welches der theoret. möglichen anellar-isomeren starren Bisdienchinone primär bei der Dienrk. entsteht, ist auf oxydativem Wege nicht zu entscheiden; möglich ist ein Konfigurationsbeweis durch Feststellung der Zahl der bei Red, der Ketogruppen entstehenden Alkohole. Aus Analogiegründen wird man vermuten, daß bei den starren u. den beweglichen Bisdienchinonen die Substituenten durch die Umlagerung eine gleichmäßigere Verteilung im Raum erstreben. Das würde bedeuten: bei der Addition entsteht die plansymm. "an-eis"-Form, die sich zur zentrosymm. "an-trans"-Form umlagert. Aus den Symmetrieverhältnissen wird auch verständlich, daß das eis-Dihydromonobutadienchinon (III) von sd. Acetanhydrid nicht verändert, das eis-eis-Bisbutadienchinon (VIIIa) dagegen glatt zur cis-trans-Form umgelagert wird. "Anellare Isomerie" kann bei allen eyel. Verbb. mit mindestens drei kondensierten hydrierten Ringen auftreten. - Bzgl. des Additionsvorganges im allgemeinen heben Vff. zwei Punkte hervor: Die fertigen Moll. streben alle, sich durch eine ster. Umlagerung zu stabilisieren; bei der Addition hingegen entstehen gerade die Formen, die sich nachher umlagern, u. zwar ist bemerkenswert, daß bei der Rk. eines acycl. Diens mit Chinon von den beiden möglichen Isomeren nur eines bei der Rk. von zwei acycl. Dienen mit Chinon von den fünf möglichen nur eines. Aus einem cycl. Dien u. 1 Mol. Chinon können weiter theoret. zwei Isomere entstehen (XXVII, XXVIII), da die trans-Form wegen der durch die Brücke bedingten Starrheit nicht existenzfähig ist u. bekanntlich auch die Brücke selbst nicht in trans-Stellung den peripheren Ring durchsetzen kann auch hier entsteht nur e in Isomeres, ebenso aus zwei eyel. Dienen u. 1 Mol. Chinon,

wo sechs Formen möglich sind, die sich durch Kombination des an-cis- u. des an-trans-Systems mit den Systemen XXVII u. XXVIII ergeben. Die selektive Bldg. der cis-Form bei Möglichkeit der cis-trans-Isomerie an den Ringverknüpfungsstellen ist deshalb besonders bemerkenswert, weil die Chloraddition an Chinon bekanntlich streng in trans-Stellung erfolgt (DIMROTH, EBER u. WEHR, C. 1926. I. 1530). Es wird vermutet, daß die reagierende Form der acyclischen Diene — was bei den cycl. selbstverständlich ist — räumlich so orientiert ist, daß cis-Addition begünstigt wird. Die Auslese zwischen XXVII u. XXVIII besitzt ein Analogon in den Verhältnissen bei α- u. β-Tricyclopentadien, die bei der Bldg. von Bisdienchinonen, die nur ster., nicht auch strukturell ist (Bldg. von XI u. XII nebeneinander!), findet eigentlich erst bei der Addition des zweiten Dienmol. statt, da das Monodienchinon, das sich viel schneller bildet als die Bisdienverb., sicher Zwischenstufe ist. Vielleicht liegt auch hier eine Anwendung der Ostwaldschen Stufenregel vor. Vff. halten aber für wahrscheinlicher, daß die Doppelbindung des ursprünglichen Chinonmol. in XXIX nur nach einer Richtung des Raumes (an-cis) zur Addition befähigt ist.

^{*)} Hier ist nur eine der möglichen Konfigurationen wiedergegeben. D. Ref.

Versuche. Dihydromonobutadienchinon, C₁₀H₁₂O₂ (III). Aus I (ALDER u. Stein, C. 1929. II. 2454) mit Zink u. Eg. Aus Bzn. Nadeln, F. 108°. Dioxim, C₁₀H₁₄O₂N₂, mit Hydroxylaminacetatlsg. in A., aus A. Nadeln, F. 238—239°. — cisterahydromonobutadienchinon, C₁₀H₁₄O₂ (IVa). Aus dem vorigen mit Pd-Kolloid u. H. in A. Aus Bzn. Blättehen, F. 49—50°. Dioxim, C₁₀H₁₆O₂N₂, Darst. wie oben, aus A. Nadeln, F. 213—214°. Oxydation mit konz. HNO₃ in Eg. gibt Adipinsäure u. Bernsteinsäureanhydrid. — trans-Tetrahydromonobutadienchinon, C₁₀H₁₄O₂ (IVb). Aus dem vorigen mit sd. Acetanhydrid. Aus Bzn. Nadeln, F. 122°. Dioxim, C₁₀H₁₆O₂N₂, aus A. Nadeln, F. 283°. Oxydation gibt trans-Hexahydrophthalsäure. — Tetrahydro-α-naphthohydrochinon, C₁₀H₁₂O₂ (V). Aus IVa oder IVb mit Brom in Chlf. Aus Aceton-PAc., F. 178°. — Aus Tetrahydromonocyclopentadienchinon (Diels u. Alder, C. 1928. I. 1186) (VI) wurde mit HNO₃ wie oben Cyclopentan-1,3-diearbonsäureanhydrid, aus Essigester-Lg., F. 164°, erhalten. — Dihydromonocyclohexadienchinon, C₁₂H₁₄O₂.

Aus Monocyclohexadienchinon (Alder u. Stein, l. c.) mit Zink u. Eg. Aus PAe. Blättehen, F. 57-58°. — Tetrahydromonocyclohexadienchinon, C₁₂H₁₆O₂ (VII). Aus dem vorigen mit Pd-Koll. u. H₂ in A. Aus PAe. Blättchen, F. 65°. Oxydation gibt eis-Hexahydroterephthalsäure, aus W. Nadeln, F. 170—171°. — cis-cis-Bisbutadienchinon, C₁₄H₁₈O₂ (VIIIa). Aus Chinon u. Butadien in Bzl. bei 100°. Aus Essigester Blättehen, F. 154—155°. — Tetrahydro-cis-cis-bisbutadienchinon, C₁₄H₂₀O₂ (IXa). Aus dem vorigen mit Pd-Koll. in A. Aus A. Nadeln, F. 181°. Oxydation gibt cis-Hexahydrophthalsäure u. Adipinsäure. — trans-trans-Bisbutadienchinon, C14H16O2 (VIIIc). Aus der cis-cis-Form (VIIIa) durch Erhitzen im Quarzrohr auf 200° oder mit 15% ig. alkoh. KOH im N2-Strom. Aus Essigester Blättchen, F. 2450. - Tetrahydro-trans-trans-bisbutadienchinon, C14H20O2 (IXc). Aus dem vorigen mit Pd-Koll. oder aus IXa durch Erhitzen mit alkoh. Lauge. Aus Essigester Blättchen, F. 243-244°. Oxydation gibt trans-Hexahydrophthalsäure, Nadeln, F. 221°. — cis-trans-Bisbutadienchinon, C₁₄H₁₆O₂ (VIIIb). Aus VIIIa mit sd. Acctanhydrid. Aus Essigester Nadeln, F. 186°. — Tetrahydro-cistrans-bisbutadienchinon, $C_{14}\dot{H}_{20}O_{2}$ (IXb). Aus dem vorigen mit Pd-Koll. neben IXc. Aus A. fraktioniert krystallisiert, F. 137°. Oxydation gibt trans-Hexahydrophthalsäure u. Adipinsäure. — Okthracenchinon, C₁₄H₁₆O₂ (entspreehend X). Aus IXa, b, c mit Brom in Chif.; Dehydrierung mit Luft in Aceton. Aus Methanol gelbrote Nadeln, F. 1850. — Aus cis-cis-Bisisoprenchinon vom F. 1450 (ALDER u. STEIN, l. c.) (XIa) wird mit sd. Acetanhydrid das cis-trans-Isomere vom F. 125° erhalten, aus der cis-cis-Form vom F. 170° (XIa) ein Isomeres vom F. 163°. — Tetrahydrobiscyclohexadienchinon, $C_{18}H_{24}O_{2}$ (XVIIa). Aus Biscyclohexadienchinon (XVa, Darst. aus Chinon u. sd. $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien aus Essigester Nadeln, F. 196-197°) mit Pd-Koll. Aus Essigester Blättehen, F. 245°. -Biscyclohexadienchinon B, C₁₈H₂₀O₂ (XVb). Aus XVa mit h. alkoh. Lauge. Aus A. sechseckige Blättchen, F. 268° (Zers.). — Tetrahydrobiscyclohexadienchinon B, C₁₈H₂₁O₂ (XVIIb). Aus dem vorigen mit Pd-Koll. oder aus XVIIa durch Erhitzen über den F. Aus A. Blättehen, F. 292° . — *Hydrochinon* XVIII, $C_{18}H_{22}O_2$. Aus den Isomeren XVII mit Brom in Chlf. Aus A. oder Eg. F. 334° . *Diacetylderiv.*, $C_{22}H_{26}O_4$, mit sd. Acetanhydrid dargestellt, aus Essigester Prismen, F. 293° . Das zugehörige *Chinon*, $C_{18}H_{20}O_2$, entsteht aus den Isomeren XVII mit HNO₃. Aus Eg. gelbe Krystalle, F. 342°. — Cyclohexadienchinon, C₁₆H₁₈O₂ (XIX). Aus Monobutadienchinon (I) u. sd. $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadien. Aus A. Blättehen, F. 136°. — cis-cis-Tetrahydrocyclohexadien-butadienchinon, C₁₆H₂₂O₂ (XXa). Aus dem vorigen mit Pd-Koll. Aus A. Nadeln, F. 157°. Oxydation mit HNO₃ liefert Adipinsäure, cis-Hexahydroterephthalsäure u. das Anhydrid der A1-Endoäthylen-tetrahydro-o-phthalsäure (XXI), Blättchen vom F. 1590. — cistrans-Tetrahydrocyclohexadienbutadienchinon, C₁₆H₂₂O₂ (XXb). Aus XXa mit sd. Acetanhydrid. Aus A. Nadeln, F. 184°. Oxydation gibt trans-Hexahydrophthalsaure u. cis-Hexahydroterephthalsaure. — an-trans-Biscyclopentadienchinon, C₁₆H₁₆O₂ (XVIb). Aus der an-cis-Verb. (XVIa, Albrecht, Liebigs Ann. Chem. 348 [1906]. 31) mit sd. alkoh. Lauge. Aus A. Nadeln, F. 187°. Addukt mit 2 Moll. Phenylazid, C₂₈H₂₆O₂N₆, aus Py. Blättchen, F. 214° (Zers.). — Tetrahydro-an-trans-biscyclopentadienchinon, C₁₈H₂₀O₂ (XXIVb). Aus dem vorigen mit Pd-Koll. Aus Chlf., dann A. Blättehen, F. 225°. Behandlung mit Brom gibt das von ALDER u. STEIN (l. c.) aus der an-cis-Verb. erhaltene Hydrochinon XXV, Diacetat vom F. 226°. — an-cis-Cyclohexadiencyclopentadienchinon, $C_{17}H_{18}O_2$ (XXVIa). Aus Monocyclopentadienchinon u. sd. $2^{1,3}$ -Cyclohexadien. Aus A. Nadeln, F. 163° . — an-trans-Cyclohexadiencyclopentadienchinon, $C_{17}H_{18}O_2$ (XXVIb). Aus dem vorigen mit sd. alkoh. Lauge. Aus A. Nadeln, F. 225° (Zers.). (Liebigs Ann. Chem. 501. 247-94. 29/3. 1933. Kiel, Chem. u. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) BERGMANN.

J. W. Cook, C. L. Hewett und I. Hieger, Die Isolierung eines Krebs erzeugenden Kohlenwasserstoffs aus Steinkohlenteer. 1., 2. u. 3. Mitt. (Vgl. auch C. 1933. I. 1798.) 1. Mitt. Anreicherung der wirksamen Substanz. Aus den Verss. von Bloch u. Dreifuss (C. 1922. III. 73) sowie Kennaway (C. 1925. II. 1373) ging hervor, daß die krebserzeugende Komponente des Steinkohlenteers ein hochsiedender, zur Bldg. eines beständigen Pikrats befähigter KW-stoff sein mußte; von den bekannten oberhalb 270° sd. Bestandteilen des Teeres erwies sich jedoch keiner als wirksam. An Hand des charakterist. Fluorescenzspektrums (Banden bei 4000, 4180, 4400 Å) wurde eine Anreicherung der fraglichen Substanz unternommen; die Fluorescenz geht immer parallel

mit der biol. Wirksamkeit. Die Anreicherung wird beschrieben.

Mitt. Isolierung von 1,2- und 4,5-Benzpyren, Perylen und 1,2-Benzanthracen.
 Durch die in der 1. Mitt. beschriebene Anreicherung war ein bei ca. 160° sehmelzendes

Präparat in einer Ausbeute von 0,003°/0 erhalten worden. Es wurde folgendermaßen in seine Bestandteile zerlegt. Der alkoh. Extrakt des Teerdestillats wurde erneut destilliert (Kp._{3·5} 260—278°) u. die Bzl.-Lsg. abgekühlt. Es schied sich rohes 2,3-Benz-carbazol aus, Reinigung durch Kochen mit Maleinsäureanhydrid in Xylol, Blättehen, F. 339-340°, Verb. mit 2,7-Dinitroanthrachinon, C₃₀H₁₇O₆N₂, aus Xylol dunkelgrüne Nädelchen, F. 291-294° (Zers.) (Graebe u. Knecht, Liebigs Ann. Chem. 202. [1880]. 1; BUCHERER u. SONNENBERG, J. prakt. Chem. [2] 81 [1910]. 1). Die Mutterlauge wurde mit verd. Säure durchgeschüttelt, eingedampft u. der Rückstand in Eg. gel. Es krystallisiert rohes Chrysen, Blättehen, F. 248—249°. Die Mutterlauge gibt mit Pikrinsäure einen Nd., der mehrmals aus Bzl. umkrystallisiert wird: es hinterbleibt das Pikrat des 4,5-Benzpyrens, $C_{20}H_{15}O_7N_3$, rotbraune Nadeln aus Bzl., F. 235°; Benzpyren, $C_{20}H_{12}$, aus Xylol-A., dann Cyclohexan gelbe Tafeln, F. 181—187° (s. unten). Die Pikratmutterlaugen wurden mit Sodalsg. behandelt, u. das Prod. bei 3 mm destilliert. Das Destillat wurde dreimal aus Bzl.-A. umkrystallisiert, wobei 1,2-Benzpyren, C₂₀H₁₂, erhalten wurde, aus Bzl.-A. gelbe Blättehen oder Nadeln, F. 175,5 bis 176,5°. Reinigung über das *Pikrat*, C₂₆H₁₅O₇N₃, aus Bzl. purpurbraune Nadeln, F. 198°. Beim Stehen der Mutterlaugen vom rohen 1,2-Benzpyren schied sieh auch *Perylen* aus, aus Xylol kanariengelbe Nadeln, F. 263-266°, das bisher im Steinkohlenteer nicht aufgefunden worden ist. Das rohe Chrysen enthält noch 1,2-Benzanthracen, aus A. Blättchen, F. 158,5—159,5°, das auf Grund der Fähigkeit abgetrennt werden kann, mit Maleinsäureanhydrid ein Additionsprod. zu geben (CLAR, C. 1932. I. 2845), aus Eg. Pulver, F. 236°, das bei der Vakuumsublimation (300°, 5 mm) zerfällt. 1,2-Benzpyren hat stark krcbserzeugende Eigg, und besitzt auch das typische Fluorescenzspektrum; es ist die wirksame Substanz des Teeres. 4,5-Benzpyren zeigt diese Eigg. nicht.

3. Mitt. Synthese von 1,2- und 4,5-Benzpyren. 4,5-Benzpyren dürften bereits MEYER u. TAEGER (Ber. dtsch. chem. Ges. 53 [1920]. 1261) in ihrem aus Acetylen durch pyrogene Synthese erhaltenen KW-stoff der angeblichen Formel C17H10 oder C17H12 in Händen gehabt haben. - Die Identifikation des carcinogenen KW-stoffs aus Teer mit 1,2-Benzpyren erfolgte u. a. durch Vergleich des Absorptionsspektrums (Maxima bei 2580, 2843, 2965, 3636 u. 3821 Å). Bemerkenswert ist, daß 1,2-Benzpyren im Fluorescenzspektrum völlig mit 1,2-Benzanthracen übereinstimmt, das die Muttersubstanz der bisher bekannten carcinogenen synthet. Substanzen ist, nicht aber mit Chrysen u. Pyren, obwohl 1,2-Benzpyren in seinem Mol. alle drei genannten Ringsysteme enthält. Da 1,2-Benzpyren an Mäusen Tumoren doppelt so schnell erzeugt wie 1,2,5,6-Dibenzanthracen, ist es die wirksamste bisher bekannte Substanz. — Zur Darst. von 1,2-Benzpyren (IV) wurde Pyren mit Bernsteinsäureanhydrid zu β-(1-Pyrenoyl)-propionsaure (I) kondensiert, u. zwar in Nitrobenzol, das sich als Lösungsm. für solche Rkk. besonders gut bewährt hat. Daß Pyren in 1-Stellung angegriffen wird, ergibt sich aus seinem Verh. gegen aromat. Säurechloride (SCHOLL u. SEER, Liebigs Ann. Chem. 394 [1912]. 160), weiter aber daraus, daß anderenfalls bei der nachfolgenden Synthese das 4,5-Benzpyren (VI) gebildet werden müßte, was aber nicht der Fall ist. Es wird darauf hingewiesen, daß manchmal, z. B. beim 2-Methyl- u. 2,3-Dimethylnaphthalin, der Ort des Eintritts des Substituenten bei der Friedel-Craftsschen von der Natur des angewandten Säurechlorids oder -anhydrids abhängt: aromat. Verbb. greifen in 1-Stellung an, aliphat. in 6. Vff. konnten zeigen, daß solcher Unterschied nicht etwa auf das verwendete Lösungsm. zurückzuführen ist; wahrscheinlich bildet sich auch mit den aliphat. Verbb. zuerst die 1-Verb., die sich aber intramolekular in den 6-Körper umlagert (vgl. FIESER u. PETERS, C. 1932. II. 2820). Red. des Na-Salzes von I mit Zinkstaub u. Ammoniak führt über die entsprechende Oxysäure zu γ-(1-Pyrenyl)-buttersäure (II). Der Ringschluß zu 4'-Keto-1',2',3',4'-tetrahydro-1,2-benzpyren (III) gelingt schwerer, mäßig mit Chlorzink bei 180°, glatter mit wasserfreiem SnCl, bei 115-120°. Mit Selen bei 320-340° entsteht 1,2-Benzpyren (IV), wesentlich durch W.-Abspaltung, wobei Selen die Rolle eines H-verschiebenden Agens spielt; besser entsteht IV mit Selen nach vorangehender Red. Die Ausbeute an IV ist 2,9%, bezogen auf Pyren. Bei der Behandlung von I mit Chlorzink, ebenso mit 10%, ig. H₂SO₄ in Eg. bildet sich Pyren, woraus (vgl. Krollpfeiffer, C. 1924. I. 420; COOK, C. 1926. II. 1145. 2805) folgt, daß Stellung 1 des Pyrenrings reaktiver ist als ein n. aromat. C-Atom. Auch II ist z. T. so labil, da beim Ringschluß zu III nebenher Pyren entsteht. Zum Vergleich mit 1,2-Benzpyren wurde (2',3'-Naphtha)-1,2-pyren (V) hergestellt, das aber bei Mäusen auch in 8 Monaten keinen Tumor erzeugt, eine Erfahrung, die ähnlich von Cook u. Mitarbeitern (l. c.) bei Benzderivv. von 1,2,5,6-Dibenzanthracen gemacht worden ist. Zur Darst, von V wurde Pyren mit Phthalsäureanhydrid kondensiert, die erhaltene Phthaloylsäure zu 1-(o-Carboxybenzyl)-pyren reduziert, letzteres zum Anthron cyclisiert u. dieses (zu V) reduziert. Ebenso entsteht V bei der Pyrolyse des Ketongemischs, das aus Pyren u. o-Toluylsäurechlorid sich bildet. V ist wie andere Naphthacenderivy, orangefarben; mit Maleinanhydrid in sd. Xylol entsteht 2',3'-Naphtha-1,2-pyren-1',4'-endo- α,β -bernsteinsäureanhydrid. — Zur Darst. von 4,5-Benzpyren (VI) sollte von 4-Phenylphenanthren ausgegangen werden. Doch führte überraschenderweise die Umsetzung von 4-Keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren mit Phenyl-MgBr oder Cyclohexyl-MgCl nur zur Red. der Ketogruppe — während nach HAWORTH (C. 1932. II. 536) Methyl-MgJ n. reagiert. Auch die Einw. von Oxalylchlorid auf Triphenylen (VII) führte nicht zum Ringsystem des 4,5-Benzpyrens, sondern nur zu einer Triphenylencarbonsäure. Wenn das Hexahydropyren von GRAEBE (Liebigs Ann. Chem. 158 [1871]. 297) u. GOLDSCHMIEDT (Liebigs Ann. Chem. 351 [1907]. 226) die symm. Verb. VIII ist, wie LANGSTEIN (Mh. Chem. 31 [1910]. 870) vermutet hat, sollte es in 4-Stellung des Pyrenrings mit Bernsteinsäureanhydrid reagieren. Die Schlußweise von LANGSTEIN ist falsch, aber die Annahme richtig, da mit alkal. Permanganat Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure entsteht. Neben VIII entsteht bei der Hydrierung von Pyren noch das unsymm. Hexahydropyren IX. Aus VIII entsteht mit Bernsteinsäureanhydrid β -1,2,3,6,7,8-Hexahydro-4-pyrenoylpropionsäure (X), die sich schwer reduzieren läßt: Zink u. Ammoniak oder Zinkamalgam u. HCl greift sie nicht an, Na-Amalgam u. W. reduziert zur Oxysäure; erst nach der Methode von Wolff u. Kishner bildet sich γ-(1,2,3,6,7,8-Hexahydro-4-pyrenyl)buttersäure (XI). Das Semicarbazon von Verb. I ließ sich nach WOLFF-KISHNER mit Na-Äthylat bei 200° überraschenderweise nicht zersetzen. XI gibt mit 80°/0ig. H₂SO₄ bei 100° 1'-Keto-1,2,3,6,7,8,1',2',3',4'-dekahydro-4,5-benzpyren (XII), das sich durch Behandlung mit Na u. Alkohol u. anschließend mit Selen in 4,5-Benzpyren (VI) überführen läßt. Im Gegensatz zu 4,5-Benzpyren ist 1,2-Benzpyren von Natur farbig. Das Fluorescenzspektrum von 1,2-Benzpyren (IV) ist ident. mit dem des carcinogenen Prod. aus Tetrahydronaphthalin u. AlCl3 (KENNAWAY, C. 1931. I. 314). Da nach SCHRÖTER (C. 1925. I. 505) bei dieser Rk. a-Phenyl-3-2-tetralylbutan auftritt. liegt die Vermutung nahe, daß sich ebenso α-Phenyl-δ-1-tetralylbutan (XIII) bildet, das

dann unter Abspaltung von 12 H zu 1,2-Benzpyren dehydriert wird. Doch gelang die

Isolierung des letzteren aus einem Tetralin-AlCla-Prod. nicht.

Versuche. β -(1-Pyrenoyl)-propionsäure, $C_{20}H_{14}O_3$ (I). Aus Bernsteinsäure-anhydrid, Pyren u. $AlCl_3$ in Nitrobenzol; Krystallisation des Na-Salzes aus W. Aus Eg., dann Eg.-A. gelbe Krystalle, F. 183°. Semicarbazon, $C_{21}H_{17}O_3N_3$, F. 203—205°. Athylester, $C_{22}H_{18}O_3$, mit A.-HCl dargestellt, citronengelbe Nadeln, F. 90—91°. — γ -(1-Pyrenyl)- γ -butyrolacton, $C_{20}H_{14}O_2$. Aus I mit Zinkstaub u. Ammoniak; Kochen des Rohprod. in Xylol (zur Vervollständigung der Lactonbldg.). Aus Eg. Rhomben. F. 178°. — γ-(1-Pyrenyl)-buttersäure, C₂₀H₁₆O₂ (II). Neben dem vorigen u. aus dem vorigen durch neuerliche Behandlung mit Zink u. NH₃. Aus Xylol Blättschen, F. 185 bis 186°. Konz. H₂SO₄ löst gelb, I u. das Lacton rot. — 4'-Keto-1',2',3',4'-tetrahydro-1,2-benzpyren, $C_{20}H_{14}O$ (III). Aus II mit Zinkchlorid oder SnCl₄. Aus Bzl.-A. gelbe Blätter, F. 171,5—173,5°. Oxim, $C_{20}H_{15}ON$, aus Bzl. Nadeln, F. 222—224° (Zers.). — 1,2-Benzpyren, $C_{20}H_{12}$ (IV). Aus III mit Selen bei 300—340°, besser nach vorheriger Behandlung von III mit Na u. A. Kp.10 310-3120; aus Bzl.-Methanol (nach Reinigung über das Pikrat, aus Bzl. purpurschwarze Nadeln, F. 197—1980) hellgelbe Nadeln, F. 176,5—177,5°. Die Bzl.-Lsg. fluoresciert violett, die (orangerote) in konz. H₂SO₄ intensiv grün. — Nitro-1,2-benzpyren, C₁₂H₁₁O₂N. Aus IV in Eg. mit konz. HNO₃. Aus Eg., dann Bzl. hellbraunes Krystallpulver, F. 233—236°. — 1,2-Benzpyrenchinon, C₂₀H₁₀O₂. Aus IV in verd. H₂SO₄ mit K-Bichromat. Aus Pyridin, dann Xylol leuchtend rotes Krystallpulver, F. 242—244°. — 1-Pyrenoyl-o-benzoesäure, C₂₄H₁₄O₃. Aus Phthalsäureanhydrid in Bzl. mit AlCl₃ u. Pyren. Aus A. hellgelbe Krystalle, F. 224,5—225,5°. — 1-(o-Carboxybenzyl)-pyren, C₂₄H₁₆O
₂. Aus dem vorigen in Natronlauge mit Kupfer-Zinkstaub. Aus Eg. F. 217—218°. — (2',3'-Naphtha)-1,2-pyren, C₂₄H₁₄ (V). Aus dem vorigen mit ZnCl₂ bei 200°, dann Zinkstaub u. Lauge. Aus Bzl. tieforangefarbene Blättchen, F. 273°. Entsteht auch beim Überhitzen (420-440°) des rohen Gemischs, das aus Pyren, o-Toluylsäurechlorid u. AlCl₃ in CS₂ oder Nitrobenzol erhalten wird. — $(2',3'-Naphtha)-1,2-pyren-1',4'-endo-\alpha,\beta-bernsteinsäureanhydrid,$ $C_{2g}H_{16}O_3.$ Aus dem vorigen mit Maleinsäureanhydrid in Xylol. Krystallpulver, Zers.-Punkt 270—280°. — 4-Oxy-1,2,3,4-tetanthren, C₁₄H₁₄O. Aus 4-Tetanthrenon mit Phenyl-MgBr oder Cyclohexyl-MgCl. Aus Bzl.-Methanol Tafeln, F. 140-1410, die im Exsiccator allmählich W. abspalten. Bei der Selendehydrierung der Nebenprodd. entstand Phenanthren u. Verb. C₂₈H₁₆O, aus Bzl. gelbliche Nadeln, F. 3120 (Diphenanthrafuran?). — Triphenylencarbonsäure, $C_{19}H_{12}O_2$. Aus Triphenylen (VII), Oxalylchlorid u. AlCl $_3$ in CS $_2$. Aus Nitrobenzol Nadeln, F. 325—326 $^{\circ}$ (Zers.). Methylester, $C_{20}H_{14}O_2$, mit Dimethylsulfat hergestellt, aus A. Nadeln, F. 122—124 $^{\circ}$. — symm. Hexahydropyren, $C_{16}H_{16}$ (VIII). Aus Pyren mit Na u. Amylalkohol als schwerer l. Verb. Aus A. Nadeln, F. 132—133 $^{\circ}$. Oxydation gibt Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure. — Asymm. Hexahydropyren, C₁₈H₁₆ (IX). Neben dem vorigen. Kp., $165-170^{\circ}$. Reinigung über das Pikrat ($C_{22}H_{19}O_7N_3$, aus A. orangerote Nadeln, F. $147,5-148^{\circ}$). Aus A. Blättchen, F. $105-105,5^{\circ}$. β-(1,2,3,6,7,8-Hexahydro-4-pyrenoyl)-propionsäure, C₂₀H₂₀O₃ (X). Aus VIII mit Bernsteinsäureanhydrid u. AlCl₃ in C₆H₃NO₂. Aus Bzl. F. 173,5°, H₂SO₄ löst purpurrot. Semicarbazon, C₂₁H₂₃O₃N₃, F. 221—222°. — γ-(1,2,3,6,7,8-Hexahydro-4-pyrenyl)-γ-butyrolacton, C₂₀H₂₀O₂. Aus X mit 3°/₈ig. Na-Amalgam in Lauge. Erhitzen des Prod. mit Xylol. Aus A., dann Cyclohexan, F. 150—154°. — γ-(1,2,3,6,7,8-Hexahydro-4-pyrenyl)-buttersäure, C₂₀H₂₂O₂ (XI). Aus dem Semicarbazon von X mit alkoh. Nathylot bei 180—190°. Aus Mothard Nädelsben F. 123, 124°. Äthylat bei 180—190°. Aus Methanol Nädelchen, F. 133—134°. — 1'-Keto-1,2,3,6,7,8-1',2',3',4'-Dekahydro-4,5-benzpyren, $C_{20}H_{20}O$ (XII). Aus dem vorigen mit $80^{0}/_{0}$ ig. $H_{2}SO_{4}$ bei 100°. Aus Methanol gelbliche Nadeln, F. 147—148°. — 4,5-Benzpyren, C₂₀H₁₂ (VI). Aus dem vorigen mit Na u. A., dann Selen. Sublimation bei 3-4 mm (250°); Reinigung über das Pikrat ($C_{28}H_{15}O_7N_3$, aus Bzl. rubinrote Nadeln, F. 228—230°). Aus Bzl. Prismen, F. 178—179°. (J. chem. Soc. London 1933. 395—405. April. London, The Research Institute of the Cancer Hospital.) BERGMANN.

Venancio Deulofeu, Aminosäuren. I. Mitt. Synthese des Furylalanins. (An. Asoc. quim. argent. 20. 190—200. 1932. — C. 1932. I. 1786.) WILLSTAEDT.

Burns Lewis, Erich von Gebauer-Fuelnegg und Chester J. Farmer, Eine spektroskopische Untersuchung und ein Nachweis von Histamin. Entgegen Angaben von Ellinger (C. 1929. I. 923) weist die Ultraviolettabsorption des Histamins kein Maximum, sondern eine Endabsorption auf. Diese verschiebt sich ebenso wie die des Histidins mit zunehmender Verd. gegen das kurzwellige Gebiet. Histamin läßt sich auf Grund dieser Verschiebung quantitativ bestimmen, die Empfindlichkeit der

Methode (3,67 mg/100 ccm) ist aber erheblich geringer als die der physiolog. Nachweisverff. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2025—27. Mai 1933. Chicago [Ill.], Northwestern Univ.)

OSTERTAG.

A. Ablov, Beitrag zur Kenntnis der Komplexsalze des 8-Oxychinolins. Die Einw. von Oxychinolin auf Co(OH)₃, [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, [Co(NH₃)₆]Cl₃, cis- u. trans-1,6- [Co en₂(NH₃)₂Cl₂]Cl führt stets zu demselben Endprod., Co(3)-Oxychinolat, [Co- (C₉H₆ON)₃]. Eine partielle Substitution von Co(3)-Amminen durch Oxychinolin gelingt nicht. 5-Chlor-8-oxychinolin u. 5,7-Dibromoxychinolin ergeben mit Co(OH)₃ Verbb. der gleichen Art: [Co(C₉H₄ONCl)₃] u. [Co(C₉H₄ONBr₂)₃]. Aus Hexa-urecochrom-3-chlorid u. Oxychinolin wird Chromoxychinolat, [Cr(C₉H₄ONBr₂)₃]. Aus Hexa-urecochrom-3-chlorid u. Oxychinolin wird Chromoxychinolat, [Cr(C₉H₆ON)₃], als rotbraune krystalline M. erhalten, es ist unl. in W. u. verd. HCl, l. in A. u. Chlf. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 234—40. Mārz 1933. Jassy. Univ.. Lab. f. anorgan. Chemic.)

R. K. MÜLLER.

234—40. März 1933. Jassy, Univ., Lab. f. anorgan. Chemic.)

R. K. MÜLLER.

N. A. Lange und F. E. Sheibley, Chinazoline. VI. Die Alkylierung von Benzoylenharnstoff. (V. vgl. C. 1933. I. 2947.) Es ist früher gezeigt worden, daß 4-ständige Substituenten in Chinazolinderivv. reaktionsfähiger sind als 2-ständige. Ein ähnlicher Unterschied findet sich bei den Imino-H-Atomen des Benzoylenharnstoffs (I). Dieser liefert mit Alkyljodiden u. Alkali zunächst 3-Alkylderivv., dann 1,3-Dialkylderivv.; man erhält z. B. mit überschüssigem CH₃J 1,3-Dimethyl- u. wenig 3-Methylverb., mit weniger CH₃J 3-Methylverb. Nach Bogert u. May (J. Amer. chem. Soc. 31 [1909]. 513) erhält man aus I, C₂H₅J u. alkoh. NaOH 1,3-Diäthylbenzoylenharnstoff; Vff. erhielten indessen bei einer Wiederholung der Verss. nur 3-Äthylbenzoylenharnstoff (vgl. auch Scott u. Cohen, J. chem. Soc. London 119 [1921]. 665). 1,3-Diäthylbenzoylenharnstoff wird in geringer Ausbeute durch Behandlung von I mit (C₂H₅)₂SO₄

I (R = H), II (R = C₂H₃) H₂SO₄ u. werden im Gegensatz zu de chinazolinen durch HCl nicht verändert.

u. verd. NaOH erhalten; in guter Ausbeute erhält man es bei der sehr leicht verlaufenden Äthylierung von 1-Äthylbenzoylenharnstoff (II). Auf analoge Weise wurden auch Methyläthylderivv. von I gewonnen. Die Dialkylderivv. von I sind unl. in Alkalien, l. in konz. H₂SO₄ u. werden im Gegensatz zu den Dialkyloxy-

Versuche. Alle FF. sind korr. 1-Åthylbenzoylenharnstoff, $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (II), aus N-Åthylanthranilsäure durch Umsetzung mit KCNO u. Essigsäure in W. oder durch Erhitzen mit Harnstoff auf 150°. Körnige Krystalle aus A., F. 215—217°; bei raschem Abkühlen von konz. Lsgg. in A. federige Nadeln, die sich bald in die körnige Form umwandeln, bei langsamem Abkühlen von verd. Lsgg. in A. vierseitige Krystalle; aus 1-n. NaOH mit HCl beständige mikroskop. Nadeln. N-Åthylanthranilsäure, F. 154,5°. — 1,3-Diäthylbenzoylenharnstoff, $C_{12}H_{11}O_2N_2$, aus II mit C_2H_3 J u. alkoh. NaOH auf dem Wasserbad, in geringer Menge aus I mit $(C_2H_5)_2SO_4$ u. NaOH. Nadeln aus A., F. 110—111°. — 1-Åthyl-3-methylbenzoylenharnstoff, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, aus II u. C_{13} J in methylakoh. KOH auf dem Wasserbad. Nadeln aus A., F. 138—139°. — 3-Åthylbenzoylenharnstoff, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, aus I mit C_2H_3 J u. NaOH in verd. A. Nadeln aus A., F. 197,5—198,5°. Daraus mit $(CH_3)_2SO_4$ u. 1-n. NaOH 1-Methyl-3-äthylbenzoylenharnstoff, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Nadeln aus A., erweicht bei 110°, F. 133—134°. (J. Amer. chem. Soc. 55. 2113—16. Mai 1933. Cleveland [Ohio], Case School of Applied Science.) OG.

Arne Fredga, Über racemische und aktive Cyclotetramethylendiseleniddicarbonsäure.

(Vgl. C. 1931. II. 850 u. früher.) Diese Säure (nebenst.) wurde aus α,α'-Dibromadipinsäure (Holmberg u. Müller, C. 1925.

II. 2313) durch Austausch der Br-Atome gegen SeCN u. Abspaltung der CN-Gruppen dargestellt (darüber spätere Mitt.).

Da sie 2 gleichartige asymm. C-Atome enthält, sind 2 inakt. stereoisomere Formen zu erwarten. Die aus der rac. Dibromadipinsäure leicht erhältliche rac. Säure ist orangerot; dagegen sind die opt. Antipoden gelb u. vereinigen sich wieder zur orangeroten Racemform. Der Farbenunterschied ist an die feste Phase gebunden; die Acetonlsgg sind gleich gefärbt. Beide Formen besitzen in Aceton einfaches Mol.-Gew. Aus der Mesodibromadipinsäure wurden bisher nur amorphe, anscheinend stark polymerisierte Prodd. erhalten.

Versuche. Rac. Cyclotetramethylendiseleniddicarbonsäure, $C_6H_8O_4Se_2$, aus W. orangerote Prismen oder Nadeln, Zers. ca. 200°. 1 l W. von 25° löst 0,694 g. — Sek. Strychninsalz, $C_6H_8O_4Se_2$, 2 $C_{21}H_{22}O_2N_2$, 5 H_2O , gelbe Tafeln. — (—)-Cyclotetramethylendiseleniddicarbonsäure, $C_6H_8O_4Se_2$. 0,05 g-Mol. rac. Säure mit NaOH neutralisiert u. mit 0,05 g-Mol. Chininhydrochlorid versetzt (Vol. ca. 600 ccm). Ausgefallenes sek.

Chininsalz (entsprechend ca. $45^{\circ}/_{0}$ der Säure) in h. W. suspendiert, durch Zusatz von verd. HCl gel. u. NH₁OH (entsprechend $75^{\circ}/_{0}$ der HCl) tropfenweise eingerührt, wonach $60-70^{\circ}/_{0}$ des Salzes krystallisierten, dieses wiederholt, bis die mit H₂SO₄ u. Ä. abgeschiedene Säure in verd. Sodalsg. konstanten Drehwert besaß. Aus W. gelbe, stengelige Nadeln, aus Ä. kurze Prismen, Zers. ca. 200° , $[\alpha]_{D}^{25} = -351^{\circ}$, $[M]_{D}^{25} = -1059^{\circ}$ in verd. Sodalsg. — Sek. Chininsalz, $C_{0}H_{8}O_{4}Se_{2}$, $2C_{20}H_{24}O_{2}N_{2}$, $2H_{20}$, blaßgelbe Nadeln. — (+)-Cyclotetramethylendiseleniddicarbonsäure, $C_{6}H_{8}O_{4}Se_{2}$. Aus der 1. Mutterlauge obigen Chininsalzes abgeschiedene Säure in 100 Teilen h. W. gel. u. mit $70^{\circ}/_{0}$ der zur Bldg. des primären Salzes nötigen Strychninmenge versetzt, Salz aus W. bis zum konstanten Drehwert der Säure umkrystallisiert. Aus wenig W. Krystalle wie oben, $[\alpha]_{D}^{25}$ u. $[M]_{D}^{25} = +351^{\circ}$ u. $+1060^{\circ}$ in verd. Sodalsg., -244° u. -737° in 0,2-n. HCl, $+178,5^{\circ}$ u. $+539^{\circ}$ in A., $+226,5^{\circ}$ u. $+684^{\circ}$ in Ä., $+170,5^{\circ}$ u. $+515^{\circ}$ in Aceton. 1 l W. von 25° löst 2,37 g. — Prim. Strychninsalz, $C_{6}H_{8}O_{4}$ Se₂, $C_{21}H_{22}O_{2}N_{2}$, $2^{1}/_{2}H_{2}O$, gelbe Nadeln. (Ark. Kem. Mineral. Geol., Ser. B. 11. Nr. 15. 6 Seiten 28/4. 1933.)

Richard H. F. Manske, Die Alkaloide von Fumariaceen. V. Konstitution des Adlumins. (IV. vgl. C. 1933. I. 3953.) Das in der IV. Mitt. erwähnte Adlumin, C₂₁H₂₁O₆N, enthält 2 OCH₃; der N ist anscheinend tertiär. Da Adlumin mit Hydrastin isomer ist u. bei der Oxydation mit MnO₂ in verd. H₂SO₄ eine bläulich fluorescierende Lsg. gibt, war es äußerst wahrscheinlich, daß es die Konst. Formel I besitzt. Diese wurde als zutreffend erwiesen, denn die hydrolyt. Oxydation ergab II, ident. mit der von Pyman (J. chem. Soc. London 95 [1909]. 1266) beschriebenen Verb., u. die kürzlich (III. Mitt.) aus Bieucullin erhaltene Piperonal-2-carbonsäure, welche nicht als solche, sondern in Form ihres Red.-Prod., 3,4-Methylendioxyphthalid (l. c.), isoliert wurde.

$$\begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \operatorname{CH_3O} \cdot \begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \operatorname{CH_3O} \cdot \begin{array}{c} \operatorname{CH_2} \\ \operatorname{CH} \\ \operatorname{CH} \end{array} \\ \operatorname{CH} - \operatorname{O} \\ \cdot \operatorname{CO} \\ \cdot \operatorname{CO} \\ \cdot \operatorname{CH}_3 \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \operatorname{CH_3O} \cdot \begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{CH_3O} \cdot \begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{CH_3O} \cdot \begin{array}{c} \operatorname{CH_3} \\ \operatorname{CH_3O} \cdot \end{array} \\ \end{array}$$

Versuche. 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin bzw. 4,5-Dimethoxy-2-[β-(methylamino)-äthyl]-benzaldehyd (II). 1 g I mit 2 ccm konz. HNO₃ u. 8 ccm W. 20 Min. auf Dampfbad erhitzt, unter Kühlung mit 50°/₀ig. KOH stark alkalisiert u. ausgeäthert. Aus Ä., F. (korr.) 123—124°. Pikrat, aus CH₃OH + Ä., F. (korr.) 170°. — Durch Erhitzen von II mit methylalkoh. KOH (30 Min.) wurden 6,7-Dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin, Nadeln, F. (korr.) 84°, u. dessen 1-Oxoderiv., Platten, F. (korr.) 126°, erhalten (Pyman, l. c.). — 3,4-Methylendioxy-phthalid. Obige alkal. Mutterlauge von II mit H₂SO₄ angesäuert u. ausgeäthert, Ä.-Rückstand in verd. H₂SO₄ mit Na-Amalgam reduziert u. ausgeäthert. Aus W. Nadeln, F. (korr.) 232°. (Čanad. J. Res. 8, 404—06. April 1933.) Lindenbaum.

Richard H. F. Manske, Die Alkaloide von Fumariaceen. VI. Corydalis sempervirens (L.) Pers. (V. vgl. vorst. Ref.) Vf. hat aus dieser amerikan. Corydalisart, obwohl ihr Geh. an Gesamtalkaloiden sehr gering war, nach dem in der IV. Mitt. beschriebenen Verf. (ausführliche Beschreibung vgl. Original) außer Fumarsäure folgende 6 Alkaloide in reiner Form isolieren können: 1. Geringe Mengen eines Alkaloids von der Zus. $C_{19}H_{17}O_6N$ (oder $C_{19}H_{15}O_6N$), also isomer mit Adlumidin (IV. Mitt.), aus Chlf. + h. CH₃OH Prismen, ebenfalls F. (korr.) 235°, aber starke F.-Depression mit Adlumidin. Enthält kein OCH₃. Vf. bezeichnet das Alkaloid als Capnoidin. — 2. u. 3. Alkaloide α u. β , welche früher (II. Mitt.) in Dicentra cucullaria aufgefunden worden sind. α , aus CH₃OH-Chlf. Prismen, F. (korr.) 177°, wieder fest, dann F. 195°, ist inzwischen (III. Mitt.) aufgeklärt u. Bicucullin genannt worden. β , aus ammoniakal. Lsg. über H_2SO_4 Krystalle, F. (korr.) 217°, wird Bicucin genannt, besitzt wahrscheinlich die Zus. $C_{20}H_{19}O_7N$, enthält kein OCH₃ u. könnte zum Bicucullin in derselben Beziehung stehen wie Nornarcein zum Narkotin. — 4. Reichlich Protopin, aus Chlf.-CH₃OH Krystalle, F. (korr.) 211°. — 5. Kryptopin, aus CH₃OH Prismen, F. (korr.) 221°. — 6. Winzige Mengen einer Base,

welche vorläufig als Alkaloid γ bezeichnet wird. Aus CH₃OH Krystalle, F. (korr.) 201°. — Aus diesen Befunden folgt, daß Dicentra cucullaria u. Corydalis sempervirens bzgl. der in ihnen vorkommenden Alkaloide einander sehr ähnlich sind. (Canad. J. Res. 8. 407—11. April 1933. Ottawa [Canada], Nat. Res. Lab.) LINDENBAUM.

Alfred Bertho und Wor Sang Liang, Notiz über ein Alkaloid aus Ceanothus americanus. Neuere Unters. über die Alkaloide dieser amerikan. Strauchpflanze vgl. CLARK (C. 1928. I. 2966). Vff. haben aus einem von der Firma BOEHRINGER gewonnenen Rohalkaloidgemisch ein reines Alkaloid von der Zus. C20H38O4N4 isoliert, welches sie Ceanothin nennen. — Ceanothusrinde mit Bzl. bei 50° extrahiert, Lsg. mit 2-n. HCO₂H, schließlich mit 7°/oig. HCl, dann W. ausgerührt, saure Lsgg. mit K₂CO₃ gefällt. Das Rohalkaloidgemisch war stark durch Pb verunreinigt. - Ceanothin, C29 H36O4N4. Rohbasen mit 30/0ig. Essigsäure geschüttelt, Filtrat mit H2S gesätt., nach Stehen filtriert, mit NH4OH neutralisiert, Nd. verworfen, mit mehr NH4OH gefällt. Nd. in Chlf. gel. u. mit verd. HCl extrahiert, Fll. vom Nd. abgesaugt, saure Lsg. mit NH, OH gefällt, Nd. mit tiefsd., dann hochsd. PAe. lange extrahiert. Ausbeute ca. 1º/₀ der Rohbasen. Aus Bzl. + hochsd. PAc. Nadeln, F. 227—228°, [α]p¹⁹ = —309,4° in Chlf., einsäurige Base. Enthält kein OCH₃, jedoch ein NCH₃. — Hydrojodid, C₂₉H₃₇O₄N₄J. In 2-n. Essigsäure mit konz. KJ-Lsg.; Nd. durch Erwärmen wieder gel. Beim Abkühlen Krystalle, aus sehr verd. Essigsäure Nadeln oder Blättchen, F. 189 bis 190°. — Jodmethylat krystallisierte gelegentlich. Perchlorat u. Chloroplatinat amorph. — Durch nachfolgende Ä.-Extraktion gingen 3-4% der Rohbasen in Lsg. Daraus sehr wenig Nadeln von F. 240°. (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 271. 273—76. Mai 1933. München, Bayr. Akad. d. Wiss.)

LINDENBAUM.

Alfred Winterstein und Gertrud Stein, Untersuchungen in der Saponinreihe. XII. Über die Stammkohlenwasserstoffe der Triterpengruppe. (XI. vgl. C. 1932. II. 3249.) Vff. haben die aus den Amyrinen erhältlichen KW-stoffe einer vergleichenden Prüfung unterzogen u. ferner versucht, Hederagenin u. Oleanolsäure in die gleiche Stammsubstanz überzuführen. Bei der Darst, der KW-stoffe wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Red. von Triterpenketonen mit Zn u. HCl verschiedene Prodd. erhält, je nachdem, ob man reines oder amalgamiertes Zn (kurz Hg-Zn) verwendet. Mit reinem Zn entstehen "labile", mit Hg-Zn "stabile" Formen, letztere auch durch Nachbehandlung ersterer mit Hg-Zn. Diese Umlagerung ist nicht an einen Red.-Prozeβ gebunden, sondern geht auch bei KW-stoffen vor sich; mit reinem Zn u. HCl oder HCl allein resultiert die "labile", mit Hg-Zn u. HCl die "stabile" Form. Auch beim Cholesterin zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Behandlung mit reinem Zn oder Hg-Zn u. HCl. - Nachdem RUZICKA u. Mitarbeiter (C. 1932. I. 2841) gezeigt haben, daß die Doppelbindung des α-Amyrins reaktionstrage, die des β-Amyrins reaktionsfähig ist, lag es nahe, obige Umlagerungsrkk. besonders auf β -Amyrinderivy, anzuwenden, um so in die "stabilo" α -Reihe zu gelangen. Tatsächlich waren die aus α-Amyrin erhältlichen KW-stoffe beständig gegen Hg-Zn HCl. Aus β-Amyrin konnten 8 KW-stoffe erhalten werden, aber keiner war mit dem entsprechenden der α-Reihe ident. Gegen Erwarten war die Doppelbindung nach der Umlagerung in der β-Reihe nicht reaktionsträger, sondern eher reaktionsfähiger. — Die Umlagerungen gelangen auch bei den aus Oleanolsäure dargestellten KW-stoffen, welche mit den aus den Boswellinsäuren erhaltenen (X. Mitt.) nicht ident. waren. -Das früher (II. Mitt., C. 1931. II. 1582) durch Decarboxylierung des Hederagenins dargestellte Hederagenol, C29H18O2, enthält ein primäres u. ein sekundäres OH, u. es war daher zu erwarten, daß die Bldg. des KW-stoffs nicht so leicht erfolgt wie bei der Boswellin- u. Oleanolsäure. Tatsächlich gelang es, nur 1 $\rm H_2O$ abzuspalten u. einen einwertigen Alkohol $C_{29}H_{46}O$ zu erhalten. Wahrscheinlich ist das primäre OH erhalten geblieben. - Zur Darst. der KW-stoffe dienten 3 Verff.: 1. Dehydratisierung der Alkohole mit PCl, u. anschließende Hydrierung; 2. therm. Abspaltung von Benzoesäure aus den Benzoylderivv. der Alkohole u. anschließende Hydrierung; 3. Oxydation der Alkohole zu den Ketonen u. Red. dieser mit Zn u. HCl.

Versuche. α- oder β-Amyrin in Suspension von PCl₅ in PAe. eingetragen, nach beendeter Rk. filtriert, mit w. W. gewaschen usw. Erhalten: α-Amyrilen I, aus Aceton, F. 133—135°; β-Amyrilen I, aus Aceton, F. 170—175°. — α-Amyren I, $C_{30}H_{50}$. α-Amyrilen I in Eg.-Hexahydrotoluol mit PtO₂ hydriert (Aufnahme von 1 H_2), Filtrat im Vakuum verdampft, mit CH_3OH verrieben. Aus Aceton Krystalle, F. 96—97,5°, $|\alpha|_{D^{19}} = +72,2°$ in Chlf., wahrscheinlich ident. mit dem α-Dihydroamyrilen von Ruzicka u. Mitarbeitern (C. 1932. II. 3874 u. früher). — β-Amyren I u. Ia, $C_{30}H_{50}$.

Ebenso aus β-Amyrilen I; Trennung durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton u. Auslesen von Ia, welches nur in geringer Menge entsteht. I, F. 89-91,5°, [a] p¹⁹ = +77,6° in Chlf., wahrscheinlich ident. mit dem β -Dihydroamyrilen von RUZICKA (l. c.). Ia, Nädelchen, F. 209—210°, $[\alpha]_D^{19} = +115°$ in Chlf. — Benzoyl- α - u. - β -Amyrin im Luftbad langsam auf 280—300° erhitzt, bis keine Benzoesäure mehr überging, Rückstand in Ä. gel., verdampft, mit wenig CH₃OH ausgekocht u. aus Aceton umkrystallisiert. Erhalten: α -Amyrilen II, C₃₀H₄₈, F. 119—120°, $[\alpha]_D^{19}=+136,6^\circ$ in Chlf. β -Amyrilen II, C₃₀H₄₈, F. 148—150°, $[\alpha]_D^{19}=+139,3^\circ$ in Chlf. — Daraus durch Chin. β-Amyrten II, $C_{30}H_{50}$, durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton zerlegt in 2 Isomere von FF. 111—112° u. 120—122°, $[\alpha]_D^{19} = +88.8°$ u. +98.9° in Chlf. β-Amyren II, $C_{30}H_{50}$, aus Aceton, F. 162°, $[\alpha]_D^{19} = +94.6°$ in Chlf. — Oxydation der Amyrine in h. Eg. mit CrO₃ ergab α- u. β-Amyron, nach Auskochen mit wenig CH₃OH aus Aceton, FF. 127—128° u. 177—178° (vgl. HORRMANN, C. 1930. I. 2408). — Red. der Ketone durch 10-std. Kochen in Eg. mit Hg-Zn u. konz. HCl; mit W. gefällt, Ndd. mit Ä. ausgezogen, Prodd. aus Aceton umkrystallisiert. Aus α -Amyron: Obiges α -Amyren II-Gemisch. Aus β -Amyron: β -Amyren III, $C_{30}H_{50}$, F. 187—189,5°, $[\alpha]_D^{19} =$ -22,0° in Chlf.; wurde auch durch Einw. von Hg-Zn u. HCl auf β-Amyren II erhalten. β-Amyren IV, $C_{30}H_{50}$. 1. Durch Red. von β-Amyron mit reinem Zn u. HCl. 2. Aus β-Amyren II mit Zn u. HCl oder auch nur HCl. F. 159—161°, $[\alpha]_D^{19} = +57,3^\circ$ in Chlf. Wird durch Hg-Zn u. HCl in β-Amyren III umgewandelt. — β-Amyren Ib, $C_{30}H_{-9}$. Aus β -Amyren I mit Hg-Zn u. HCl. F. 104°, linksdrehend. α -Amyren I blieb bei gleicher Behandlung unverändert. — Oleanylen II, $C_{29}H_{16}$, u. Oleanen II, $C_{29}H_{46}$, vgl. IX. Mitt. — Oleanylen I, $C_{29}H_{46}$. Aus Oleanol mit PCl₅. F. 145—149°, $[\alpha]_D^{22}=+78,9^\circ$ in Chlf. — Oleanen I. Durch Hydrierung des vorigen. F. 113—116°, Drehung sehwankend, wahrscheinlich nicht einheitlich. - Oleanylen III. Aus Oleanylen II mit Hg-Zn u. HCl in Eg. F. 178-1820. - Oleanon. Durch Oxydation des Oleanols wie oben, jedoch bei ca. 50°. F. 168—172°, $[\alpha]_D^{20} = +95.8^\circ$ in Chlf. — Oleanen III, $C_{29}H_{48}$. 1. Aus vorigem mit Hg-Zn u. HCl. 2. Durch Hydrierung von Oleanylen III. 3. Aus Oleanen II mit Hg-Zn u. HCl. Aus Essigester, F. 225—226°, $[\alpha]p^{20} = +30,1°$ in Chlf., im Gegensatz zu den Amyrenen swl. in Aceton u. Ä. — Dibenzoylhederagenol. Hederagenol mit C₆H₅. COCl in Pyridin 2 Stdn. crhitzt, mit W. gefällt. Aus h. Essigester + CH₃OH Nadeln, F. 179—182°. — Benzoylanhydrohederagenol, C₃₈H₅₀O₂. Voriges $1^{1}/_{2}$ Stdn. auf 280°, 1 Stde. auf 260° crhitzt, unter 0,005 mm fraktioniert, Fraktion 220—250° in absol. A.-wenig Ä. gel. u. eingedunstet. — Anhydrohederagenol, C₂₉H₁₆O. Aus vorigem mit methylalkoh. KOH. Blättchen, F. 193—195°. (Liebigs Ann. Chem. **502**. 223—36. 15/5. 1933. Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Inst. f. med. Forsch.) LINDENBAUM.

Richard Kuhn und Hans Brockmann, Über Rhodoxanthin, den Arillusfarbstoff der Eibe (Taxus baccata). Das von den natürlichen Carotinoiden am tiefsten gefärbte Rhodoxanthin (I), das in CS_2 -Lsg. blaustichigrot erscheint, findet sich im fleischigen Becher (Arillus), der die reifen Samen der Eibe (Taxus baccata) umgibt. Es wurde aus den reifen Früchten nach Extraktion mit Methanol mittels wiederholter Verteilung zwischen $90^{0}/_{0}$ ig. Methanol u. Bzn., wobei es etwa hälftig in beide Phasen geht (Alkoholschicht weinrot, Benzinschicht gelbrot), isoliert. Aus 30 kg Früchten wurden 200 mg Rohprod. erhalten. Neben I wurde während des Isolierungsverf. im Extrakt der Eibenfrüchte die Ggw. geringer Mengen von Lycopin, β -Carotin u. Zeaxanthin spektr. ermittelt. — Rhodoxanthin, $C_{40}H_{50}O_2$ (I), blauschwarze Blättehen aus Bzl.-Methanol,

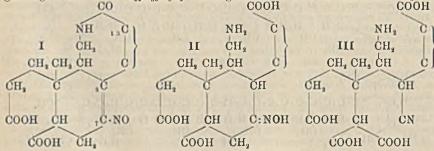
F. 219° (Berlblock, evakuiertes Röhrchen, korr.), tiefblau l. in konz. H₂SO₄, entwickelt mit CH₃ MgJ etwas über 1 Mol CH₄, liefert mit NH₂OH in Ggw. von NaOH *Rhodoxanthindioxim*, C₄₀H₅₂O₂N₂, leuchtend rote Blättehen aus Pyridin-Bzn., F. 227—228°, korr., die Absorptionsbanden in Bzn. sind nur 8 mµ kurzwelliger als die von I. — Bei der Hydrierung mit auf Kieselgel niedergeschlagenem Pt nimmt I 14 Mol H, auf, ist also von allen bekannten Carotinoiden am stärksten ungesätt. Die Pyridinlsg. von I wird durch Zinkstaub unter Zusatz von wenig Eg. sehr leicht reduziert zu Dihydrorhodoxanthin, C40H52O2 (II), goldgelbe Kryställehen (aus Bzl.-Methanol), F. 219°, korr., nimmt bei der katalyt. Hydrierung 13 Mol H2 auf. Die Farbnuancen der Bzn.- u. Methanollsg. stimmen im Gegensatz zu I miteinander überein. Fügt man zur Pyridinlsg. von II im Hochvakuum alkoh. NaOH, so erhält man eine tiefviolette Lsg. einer Alkaliverb. (Dienolat), die beim Zutritt von Luft unter Bldg. von I sofort in rot umschlägt. Die Bldg. von II ist also umkehrbar. - Dihydrorhodoxanthindioxim, Krystalle aus Pyridin-Bzn., F. 226-227°, korr., gibt keine Farbrk. mit NaOH. Im Gegensatz zu I findet beim Übergang von II in das Dioxim keine Verschiebung der Absorptionsbanden in den organ. Lösungsmm. statt. - Die angegebene Konst. von I wird gestützt durch die Ergebnisse des oxydativen Abbaus, wobei etwa 0,2 Mol Aceton entstehen, während Oxydation mit Chromsäure 5,5 Mol Essigsäure liefert. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 828—41. 7/6. 1933. Heidelberg, Kaiser-Wilhelm-Inst. für medizin. Forsch.) ВЕН.

H. Raudnitz und J. Peschel, Abbau von Perhydronorbixin zum Perhydrocrocetin. Die aus Perhydronorbixin (I) nach KARRER, BENZ, MORF, RAUDNITZ, STOLL u. TAKAHASHI (C. 1933. I. 615) dargestellte 3,7,12,16-Tetramethyloctadecan-1,18-disäure wurde mit Br2 in Ggw. von rotem P bromiert zum α,α'-Dibromdicarbonsäuredibromid, dieses durch Rückflußkochen mit W. übergeführt in die nicht rein erhaltene α,α'-Dibromdicarbonsäure, C22H40O4Br2, deren Br-Atome durch 14-std. Kochen mit wss. KOH ersetzt wurden durch OH-Gruppen unter Bldg. von 2,17-Dioxy-3,7,12,16-tetramethyloctadecan-1,18-disäure. Aus deren mit Diazomethan erhaltenem Dimethylester, C21H16O6, Kp._{0,009} 190°, wurde mittels CH₃MgJ das Diglykol (CH₃)₂C(OH) · CH(OH) · CH(CH₃) · [CH₂]₃CH(CH₃)[CH₂]₃CH(CH₃) · CH(OH) · C(OH)(CH₃)₂ erhalten, dessen Oxydation mit Pb-Tetraacetat 2,6,11,15-Tetramethylhexadecan-1,16-dial ergab. Letzteres ließ sich mit CrO₃ in Eg. zur Dicarbonsäure, dem *Perhydrocrocetin* (Formel wie auch die von I s. bei Karrer u. Benz, C. 1933. I. 3573), oxydieren, die als Diamid, C₂₀H₁₀O₂N₂, F. 130—131°, identifiziert wurde. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 901—03.

7/6. 1933. Prag. Deutsche Univ.)

BEHRLE.

Martin Schenck, Zur Kenntnis der Gallensäuren. 39. Mitt. (38. Mitt. vgl. C. 1933. I. 3580.) Der bei Einw. von HNO $_3$ auf Biliansäureoximlactam, $C_{24}H_{36}N_2O_8$ entstehenden Nitrosoverb. $C_{24}H_{36}N_2O_8$ oder $C_{24}H_{34}N_2O_8$ kommt wahrscheinlich die Formel I zu. Für die Doppelbindung zwischen C_7 u. C_8 spricht außer den früher (C. 1933. I. 1632) angeführten Gründen die Überführbarkeit von I in das entsprechende Oximlactam. Wird die Hydrierung nach Aufnahme von 1 Mol. H2 nicht unterbrochen, so geht sie langsam weiter. Campher- u. Fenchonoxim geben mit HNO3 keine blaue Nitrosoverb. Menthonoxim, das in unmittelbarer Nachbarschaft zur Ketogruppe tertiär gebundenen H enthält, färbt sich dagegen blaugrün. Bei den in C. 1929. II. 2205 beschriebenen 2 anderen Nitrosokörpern u. einem Nitrokörper befindet sich wahrscheinlich an derselben Stelle wie bei I ebenfalls eine Doppelbindung. Im Gegensatz zu Biliansäureoximlactam u. I entsteht aus der $Oximinoaminosäure \ C_{24}H_{38}N_2O_9$ (II) bei länger dauernder Einw. von HNO3 nicht das farblose Aminonitril $C_{24}H_{36}N_2O_{10}$ (III), sondern eine farblose, gallertige 3-bas. Säure $C_{24}H_{36}N_2O_9$ von ungeklärter Konst., die mit NaOH N_2 entstelle wie bei I ebenfalls eine Doppelbindung. Im Gegensatz zu Biliansäureoximlactam u. I entsteht aus der $Oximinoaminosäure \ C_{24}H_{36}N_2O_9$ von ungeklärter Konst., die mit NaOH N_2 entstelle wie bei I ebenfalls eine Doppelbindung. Im Gegensatz zu Biliansäureoximlactam u. I entsteht aus der $Oximinoaminosäure \ C_{24}H_{36}N_2O_9$ von ungeklärter Konst., die mit NaOH N_2 entstelle wie bei I ebenfalls eine Doppelbindung. Im Gegensatz zu Biliansäureoximlactam u. I entsteht aus der $Oximinoaminosäure \ C_{24}H_{36}N_2O_9$ von ungeklärter Konst., die mit NaOH N_2 entstelle wie bei I ebenfalls eine Doppelbindung. Im Gegensatz zu Biliansäureoximlactam u. I entsteht aus der $Oximinoaminosäure \ C_{24}H_{36}N_2O_9$ von ungeklärter Konst., die mit NaOH N_2 entstelle wie bei I ebenfalls eine Doppelbindung.



wickelt. Hieraus wird geschlossen, daß sich bei der Bldg. von III die Umwandlung

zunächst an der Nitrosogruppe vollzieht. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 217. 68—74. 15/5. 1933. Leipzig, Vet.-physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM. H. Raudnitz, F. Petrů und A. Stadler, Dehydrierung der Cholatriensäure. II. (I. Mitteilung vgl. C. 1932. II. 1787.) Da nach Rosenheim u. King (C. 1933. I. 3577) dem bei der Dehydrierung von Cholesterin erhaltenen KW-stoff C₁₈H₁₆ (DIELS, GÄDKE

CH.

u. KÖRDING, C. 1928. I. 535) Formel I zukommt, muß das gleichfalls bei der Dehydrierung von Sterinen u. Gallensäuren entstehende Chrysen aus diesem Phenanthrenderiv. durch Ringerweiterung hervorgehen. Die Entstehung von Chrysen bei der Dehydrierung von Cholsäure läßt sich eindeutig dartun, wenn die Rk. in 2 Stufen zerlegt wird:

 Dehydrierung zu Cholatriensäure durch allmähliches Erhitzen der Cholsäure bei 12 mm auf 300°, 2. Dehydrierung der Cholatriensäure durch Dest. über Zn. Aufteilung in Fraktionen vom Kp. 110°, 85°, 85—110°, 110—130°, 130—150°, 150—170°, 170—200°, 200-230°, 230-250°. Das Chrysen wurde aus der höchst sd. Fraktion durch Umkrystallisieren aus A. erhalten, in die Maleinsäureanhydridverb. übergeführt u. nach deren Zerlegung aus Xylol krystallisiert. Außer Chrysen ließ sich aus der höchst sd. Fraktion in geringer Menge ein KW-stoff vom F. 318-325° isolieren, in dem wahrscheinlich Picen vorlag. (Ber. dtsch. chem. Ges. 66. 879-82. 7/6. 1933. Prag, Organ.chem. Labor. Deutsch. Univ.) GUGGENHEIM.

Henry Andrzejewski, Wirkung von Salzzusatz auf den isoelektrischen Punkt von Proteinen. III. (II. vgl. PRZYLECKI, C. 1933. I. 1299.) Der Einfluß von zahlreichen Salzen auf die zur Flockung gereinigter Gelatinelsgg. erforderliche A. Konz. CK u. auf die Viscosität wss. u. wss.-alkoh. Gelatinelsgg. wird bei verschiedenem ph untersucht. Die Wrkg. von Salzen auf die Viscosität stimmt mit ihrer Wrkg. auf C_K nicht überein. Die Wrkg. von Salzen auf die Viscosität wss.-alkoh. Lsgg. ist eine andere, als bei Abwesenheit von A. Bzgl. Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

(Biochemical J. 26. 1397—1405. 1932. Warschau, Univ.) KRÜGER. H. Steudel, Berichtigung zur Arbeit H. Steudel "Über die Struktur einfacher Nucleinsäuren. III." (C. 1933. I. 3724.) Richtigstellung einiger im Ref. nicht enthaltener Angaben. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 217. 38. 15/5. 1933.) Gugg. J. K. Parnas und R. Klimek, Adenylsäure und Adeninnucleotid. Wie Adenin-

nucleotid u. Guanylsäure aus Hefenucleinsäure (C. 1932. II. 2829) vermag auch Guanylsäure aus Pankreasnucleinsäure Cu(OH), bei schwach alkal. Rk. nicht in Lsg. zu bringen zum Unterschied von tier. Adenylsäure, Inosinsäure u. Adenosin. Es wird dargetan, daß STEUDEL (C. 1933. I. 3724), der dieses unterschiedliche Verh. der Nucleotide gegenüber Cu(OH)2 nicht zu bestätigen vermochte, bei zu stark alkal. Rk. statt bei pH = 9-10 arbeitete. Auch die von STEUDEL beschriebene Lsg. von Cu(OH)2 durch verschiedene andere Substanzen ist durch zu stark alkal. Rk. bedingt u. hat mit der spezif. Komplexbldg, durch Polyhydroxylverbb, nichts zu tun. Nach dem Verf. von OSTERN (C. 1933. I. 631) ließen sich aus 30 kg Rindfleisch 5,8 g reine krystallisierte Adenylsäure isolieren. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 217. 75—78. 15/5. 1933. Lemberg, Med.-chem. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

R. O. Herzog und J. Weindling, Über Einwirkung von Resorcin auf Seidenfibroin. I. Entbastetes Seidensibroin wurde unter Ausschluß von Luft u. Feuchtigkeit 20 Min. bis 6 Stdn. in geschmolzenem Resorcin auf 120° erhitzt. Die so behandelten gelbbraun gefärbten Fibroinpräparate zeigten nach totaler Säurehydrolyse die gleiche N-Verteilung wie unbehandeltes Fibroin. Vorbehandeltes Fibroin spaltet dagegen mit HCl bei 0º rascher u. mehr N ab als natives. Die leichtere Hydrolysierbarkeit des resorcinbehandelten Fibroins zeigte sich auch nach Lsg. der Präparate in HCO2H u. Wiederausfällen in CH₃OH. (Hoppe-Seyler's Z. physiol, Chem. 216. 248-50. 3/5. 1933. GUGGENHEIM. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchem.)

A. Dobry-Kurbatow, Über Einwirkung von Resorcin auf Seidenfibroin. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Seidenfibroin, das nur kurze Zeit in geschmolzenem Resorcin erhitzt wurde, ist außer in geschmolzenem Resorcin in allen Lösungsmm. unl. Nach längerem Erhitzen zeigten die Präparate eine mit der Erhitzungsdauer zunehmende Löslichkeit in m-Kresol, Resorcin + W. 1:1 u. in A. u. ließen sich in folgende Fraktionen zerlegen: B l. in resorcinhaltigem A., C l. in A. Der in diesen beiden Lösungsmm. unl. Teil A ließ sich in einen in m-Kresol l. Teil A_2 u. einen unl. Teil A_1 zerlegen. Die Menge der einzelnen Fraktionen wechselte mit der Dauer u. Temp. der Resorcinschmelze.

B u. C wachsen mit steigender Temp.- u. Erhitzungsdauer auf Kosten von A., ebenso der Anteil A_2 . Der N-Geh. des unbehandelten Fibroins $18,5^0/_0$ erfährt bei länger dauerndem Erhitzen eine Abnahme. Er beträgt bei A 16,4—17,6, bei C 14,5— $15,3^0/_0$, nur die Fraktion A_1 zeigt den Ausgangswert. Der nach Fürth u. Fleischmann (C. 1922. II. 1044) ermittelte Phenolwert war größer, als dem Tyrosingeh. des unbehandelten Fibroins entspricht, was im Zusammenhang mit den niedrigen N-Werten auf eine Verb. von Resorcin mit dem Fibroin hinweist. Die Acetylzahl der mit $(CH_3CO)_2O + Pyridin$ erhaltenen Acetylprodd. ist höher als 5,6, die Acetylzahl des unbehandelten Fibroins. Mit Anilin werden die über dem Normalwert liegenden Acetylgruppen wieder abgespalten. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 216. 251—54. 3/5. 1933.)

M. Garcia-Junco, Compendio de química orgánica. Mexico: Porrua Hermanos 1933. (XVI, 263 S.)

E. Biochemie.

Maurice Copisarow, Strahlung und Enzymwirkung. (Vorl. Mitt.) Es werden die Ergebnisse einer systemat. Unters. mitgeteilt, aus welchen hervorgeht, daß Strahlung eine allgemeine Funktion des n. Stoffwechsels ist u. unter anderem von Blut, Milch, Eiern, Hirn, Knochemark. Lunge, Harn, Hefe, Zucker usw. ausgeht. Sie verschwindet bei sinkender u. erscheint wieder bei steigender Temp. und wird als von der Tätigkeit von Oxydasen, Dehydrogenasen untrennbar angesehen. (Nature, London 130. 1001—02. 31/12. 1932.)

Margaret J. Sharpe, Der Einfluß von H₂S auf den Vermehrungsgrad bei Paramaecium caudatum. Vf. zeigt, daß H₂S u. Na₂S in geeigneten Konzz. die Vermehrung von Paramäeium deutlich beschleunigen in Übereinstimmung mit der von Hammett (C. 1929. II. 2899) gefundenen stimulierenden Wrkg. der —SH-Gruppe. (Protoplasma 10. 251—52. Philadelphia, U. S. A., The Lankenau Hospital, Res. Inst.) Lindau.

Stanley P. Reimann, Anomales Wachstum bei der Regeneration der Scheren des Einsiedlerkrebses unter dem Einfluβ von Sulfhydryl. Beziehung zu Neoplasie. Sulfhydryl erhöht spezif. die Geschwindigkeit der Zellteilung, während Sulfoxyd diese hemmt. Eine derartige Beeinflussung zeigt sich in der Geschwindigkeit der Differentiation u. Organisation der Zellen. (Arch. Pathology 15. 675—97. Mai 1933. Philadelphia, Lankenau Hosp. Res. Inst.)

Frederick S. Hammett und Dorothy Wall Hammett, Die Wirkung von Sulfhydryl auf die Bildung von abirrenden ungeordneten Wucherungen bei der Regeneration der ersten Antennen des Einsiedlerkrebses (Pagurus longicarpus). (Protoplasma 17. 321—58. 1932. Philadelphia, Lankenau Hosp.)

Kshitish Chandra Sen, Ein Beitrag zur reversiblen Oxydation: Reduktion von Glutathion in der Leber. Es ist noch nicht bekannt, wodurch Glutathion im Gewebe im reduzierten Zustand (GSH) erhalten wird. Es war wahrscheinlich, daß hieran thermolabile Systeme beteiligt sind. Vf. unternimmt Verss. zur Klärung der Natur dieser reduzierenden Systeme. Glucose vermag unter gewissen Umständen als H₂-Donator für oxydiertes Glutathion (GSSG) zu dienen. In Verss. mit GSSG-Zusatz zu Lebergewebe zeigt sich, daß anfangs die Geschwindigkeit der Red. durch das reduzierende System größer ist als die Oxydation von GSH durch O₂. Deshalb wird zunächst erhöhter GSH-Geh. gefunden. Nach einiger Zeit gewinnen aber die oxydativen Prozesse wieder die Oberhand. — Durch Athylurethan kann die Red.-Fähigkeit von Lebergewebe gegen GSSG um rund 28% gehemmt werden (anaerob). Auch in aeroben Verss. zeigt das Urethan deutlichen Einfluß. Der Red.-Vorgang ist sieher teilweise enzymat. Natur. Zuletzt wird eine allgemeine Übersicht über das Glutathionproblem gegeben u. dargelegt, daß das Glutathion in verschiedenen Geweben nicht die gleiche Funktion auszuüben scheint. (Indian J. med. Res. 20. 1051—61. April 1933. Muktesar, Imp. Inst. of Veterinary Res.)

E. Enzymchemie.

Bruno Kisch und Karl Schuwirth, Chinone als Fermentmodell. VIII. Der CO_2/NH_3 -Quotient der oxydativen Aminosäuredesaminierung. (VII. vgl. C. 1933. I. 1457.) Bei der oxydativen Desaminierung von Glykokoll u. Serin durch Katalyse unter Verwendung von Brenzcatechin, Oxyhydrochinon, Adrenalin, Gallussäure oder Resorcin als Katalysagen werden CO_2 u. NH_3 im Verhältnis 1:1 gebildet. — Glycyltyrosin sowie

Glycylglycin werden durch Oxyhydrochinon als Katalysagen reichlich desaminiert, ohne daß CO_2 gebildet wird. Bei der Desaminierung von Glycylglycin sind Spuren, bei Desaminierung von Glykokolläthylester deutliche Mengen ($\mathrm{CO}_2/\mathrm{NH}_2=$ etwa 0,2) CO_2 nachweisbar, was vermutlich auf Abspaltung von kleinen Mengen Glykokoll aus den Substraten beruht. — Alanin, Leuein u. Isoleuein liefern unter den gleichen Versuchsbedingungen nur Spuren von NH_3 u. CO_2 . — Bei den Verss. kann ohne weiteres Boratpuffer anstatt Phosphatpuffer verwendet werden. (Biochem. Z. 257. 89—94. 18/1. 1933. Köln, Univ.)

J. Stanley Kirk und James B. Sumner, Immunologische Identität von Sojabohnen- und Jackbohnenurease. (Vgl. C. 1932. II. 74.) Sojabohnenurease wird durch
die bei Injektion von Jackbohnenurease entstandene Antiurease inaktiviert. Das
konnte auch an Tierverss. bestätigt werden. Nach diesen Verss. ist eine Verschiedenheit der beiden Ureasen unwahrscheinlich. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 712—13.
1932. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

Tadashi Takeuchi, Über den Einfluβ verschiedener organischer Verbindungen auf die Urease. Urease wurde aus Jackbohnen gewonnen u. bei p_H 6,8 (Phosphatpuffer) 10 Min. lang auf Harnstoff einwirken gelassen, wobei 35% (± 0,5%) hydrolysiert wurden. Die Zusätze, welche vor Zugabe zum Enzym gegen Lackmus neutralisiert wurden, zeigten folgende Wrkgg. Glykokoll u. Alanin fördern; Asparaginsäure u. Glutaminsäure sowie Asparagin sind ohne Einfluß. Arginin u. Histidin hemmen. Methylharnstoff bewirkt eine leichte Hemmung; Acetylharnstoff, Chloraeetylharnstoff, Glycylharnstoff u. Bernsteinsäuremonoureid hemmen stärker. — Hydantoinsäure u. Ureidobernsteinsäureamid sind fast wirkungslos; Ureidoglutarsäure hemmt. — Glycylglycin zeigt eine leichte Hemmung, Glycylasparaginsäure hemmt stark, Glycylasparagin ist ohne Einfluß. Die auffallend große hemmende Wrkg. der Glycylasparaginsäure erklärt sich durch eine Verschiebung des p_H-Optimums durch dieses Dipeptid. — Oxyharnstoff hemmt stark, was auf seiner reduzierenden Wrkg. beruht; ebenso wirken die reduzierenden Verbb. Hydroxylamin u. Hydrochinon. (J. Biochemistry 17. 47—59. Jan. 1933. Chiba, Mediz. Akad.)

Stacey F. Howell, Bildung von Antiurease in der Henne. Obwohl Injektion von Urease auf weiße Leghornhennen nicht tox. wirkt, findet doch im Blut der Hennen eine Bldg. von Antiurease statt. Das Antienzym konnte am 14. Tage nach der ersten Injektion nachgewiesen werden. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 759—60. 1932. Ithaka, N. Y., Cornell Univ.)

Henry Tauber und Israel S. Kleiner, Die Verdauung und Inaktivierung von Maltase durch Trypsin und die Spezifität der Maltasen. Die Maltase des Speichels u. des B. coli communis hydrolysieren Maltose, nicht aber α-Methylglucosid oder Saccharose. Diese Enzyme sind also als Glucomaltasen im Sinne von Leibowitz anzuschen; dagegen stehen die Ergebnisse der Vff. im Widerspruch zur Theorie von Weidennhagen.

— Maltase wird durch Trypsin rasch u. vollständig inaktiviert u. verdaut. (J. gen. Physiol. 16. 767—71. 20/5. 1933. New York, Homeopath. Medic. Coll. u. Flower Hosp.)

S. Edlbacher, J. Kraus und F. Leuthardt, Die Steuerung der Arginasewirkung durch Sauerstoff. 9. Mitt. zur Kenntnis der Arginase. (8. vgl. C. 1932. I. 2478.) In Extrakten u. Suspensionen von Organen wird die Wrkg. der Arginase in irreversibler Weise durch O₂ gehemmt. Vor der O₂-Schädigung wird die Arginase durch Glycerin geschützt. Stickstoff, Wasserstoff u. Kohlenoxyd schützen das Enzym u. bewirken dadurch eine scheinbare Aktivierung gegenüber Luft oder Sauerstoff. Die scheinbar spezif. Aktivierung der Arginase durch Cystein, Glutathion oder Ferrosalze beruht auf einem Abfangen des O, u. ist daher im wesentlichen der Verdrängung des O2 durch N, H₂ bzw. CO gleichzusetzen. Als Arbeitshypothese wird ausgesprochen, daß die in der lebenden Zelle auftretenden O2-Acceptoren (SH-Körper?) die Steuerung des hydrolyt, Zerfalles von Arginin übernehmen; damit wäre zum erstenmal eine Kopplung von oxydativen u. hydrolyt. Aminosäurespaltungen analog der PASTEUR-MEYERHOF-Rk. bewiesen. — Das Rk.-Optimum der Leberarginase liegt bei $p_{\rm H}=9-10$. Für Arginase aus Tumoren wird das Optimum dagegen etwa beim Neutralpunkt gefunden. Untersucht man das aus Tumoren extrahierte Enzym bei verschiedenem ph, so ergibt sich gegenüber n. Arginase folgendes: n. Arginase wirkt bei pH = 9 unter anaeroben Bedingungen doppelt so stark wie in Ggw. von O2; Arginase aus Tumoren läßt sich dagegen unter gleichen Bedingungen auf das 4—6-fache aktivieren. Unter Ausschluß von O2 oder unter Einfluß von SH-Verbb. wird das Rk.-Optimum der Arginase aus

Tumoren auf den bei n. Arginase beobachteten Wert ($p_H=9,2$) verschoben. Die Identität der p_H -Aktivitätskurven unter anaeroben Verhältnissen ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß im Tumor u. in n. Organen die gleiche Arginase wirkt u. daß nur die besonderen Verhältnisse verantwortlich zu machen sind; als solche werden beispielsweise erwähnt: spezif. Co-Adsorbentien sowie die starke Milchsäureproduktion u. die damit bedingte Verschiebung aller Oxydored.-Prozesse. (Bemerkt wird, daß bei der enzymat. Spaltung von Histidin ein Einfluß des O_2 kaum zu beobachten ist.) — Arginase ist durch Schwermetalle noch in $^1/_{10000}$ Molarität stark hemmbar; $^1/_{3000}$ -mol. Cu-Ionen bewirken noch eine $30^0/_0$ ig. Hemmung, während bei $^1/_{100}$ Molarität eine fast vollständige Hemmung der Rk. eintritt. (Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 217. 89—104. 31/5. 1933. Basel, Univ.)

Michael Somogyi, Studien über Blutdiastase. Während mit verschiedenen Präparaten von I. Stärke niemals einheitliche Diastasewerte erhalten wurden, konnten mit Kleistern aus selbst hergestellten Stärken (Reis, Mais, Weizen, Kartoffel, Arrowroot) übereinstimmende Werte für die Zuckerbldg. erhalten werden. Mit Glykogen wurden dieselben Werte wie mit Stärke erhalten. — "Verflüssigende" u. verzuckernde Wrkg. laufen parallel; jedoch ist die Best. der Zuckerbldg. genauer als die mit subjektiven Fehlern belastete Verfolgung der Jodfärbung. — Die Blutdiastase bildet neben wenig Glucose u. Maltose in der Hauptsache ein Trisaccharid sowie ein Prod., das vermutlich mit Pringsheims "Grenzdextrin" ident. ist. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 1126—28. 1932. St. Louis, Jewish Hosp.)

Aaron Bodansky, Eigenartiges Anwachsen der Phosphatasewirkung in aufbewahrtem Serum. (Unter Mitarbeit von Lois Hallman.) Es wurde ein Anwachsen der Wrkg. von Phosphatase beim Aufbewahren von Serum beobachtet, ohne daß dafür eine Erklärung gegeben werden kann. Eine Änderung des pH kommt nicht in Frage. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 1292—93. 1932. New Yorks City, Hosp. Joint Discases.)

Arthur C. Pariente und Elaine P. Ralli, Vorkommen von Carotinase in der Leber des Hundes. Das von Olcott u. Mc Cann (C. 1932. I. 1921) Carotinase genannte Enzym wurde aus Hundeleber isoliert. Es wirkt optimal bei ph 7,4 u. ist in Lsgg. von diesem ph bei 37° haltbar. In der Kälte wird das Enzym zerstört. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 1209—10. 1932. New York, Univ.)

F. P. Mazza und G. Stolfi, Hydrolyse und enzymatische Synthese der gebundenen Gallensäuren. (Vgl. C. 1933. I. 3083.) Die Verss. beweisen die Anwesenheit eines Enzyms in der Leber, welches hydrolysierend auf Glykochol- u. Taurocholsäuren wirkt. Andererseits ist es imstande, Glykocholsäure aus Cholsäure u. Glykokoll aufzubauen. (Arch. Scienze biol. 17, 434—46, 1932. Neapel.)

GRIMME.

F. P. Mazza und G. Stolfi, Über eine in der Leber vorkommende Dehydrogenase für höhere Feltsäuren. Gearbeitet wurde mit einem mit toluolgesätt. Phosphatpuffer (pH = 7,5) gewonnenen Leberextrakte, welcher bei 37° mit O₂ gesätt. war u. mit Lsgg. von Na-Stearat bzw. -palmitat. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 476—80. 19/3. 1933. Neapel.)

R. G. Mac Gregor und S. Peat, Das Histamin-Histaminasesystem in dem isolierten durchströmten Niere-Lungepräparat. Es wurde die Beziehung zwischen dem Histaminasesystem der Lunge u. der Niere des Hundes u. dem natürlich vorkommenden Histamin der Lunge studiert, indem die isolierten Organe mit defibriniertem Blut durchströmt wurden. Durchströmung der Lunge allein oder der Lunge u. der Niere ist ohne Einfluß auf den Gesamtgeh. der Lunge an Histamin. Jedoch wird dabei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Vers.-Anstellung nur die Best. von größeren Anderungen (mindestens 20%) des Histamingeh. ergibt u. nichts über geringfügigere Änderungen aussagt. - Wird die Lunge allein mit defibriniertem Blut, zu dem Histamin zugesetzt ist, durchströmt, so wird ein Teil des zugesetzten Histamins inaktiviert, obwohl das natürlich in der Lunge vorkommende Histamin unangegriffen bleibt. Wenn die Lunge u. die Nicre zusammen mit defibriniertem, Histamin enthaltendem Blut durchströmt werden, wird der größte Teil des zugesetzten Histamins rasch zerstört, während etwas Histamin im Harn ausgeschieden wird. Wiederum bleibt das natürliche Histamin der Lunge unberührt, ungeachtet der Tatsache, daß bei Zusatz einer Menge von Histamin, die 10-mal größer ist als die in der Lunge vorhandene Histaminmenge, der größte Teil des zugesetzten Histamins in weniger als 5 Min. inaktiviert wird. Aus diesen Befunden wird geschlossen, daß innerhalb der Grenzen der angewendeten experimentellen Methoden keine einfache humorale Verb. in den durchströmten Organen zwischen dem Histamin der Lunge u. der Histaminase der Lunge selbst bzw. der Niere besteht. (J. Physiology 77. 310—18. 8/2. 1933. Birmingham, Univ.) HESSE.

Eliane Le Breton und F. Mocoroa, Die proteolytischen Enzyme im Pankreas- und im Darmsaft. In den Arbeiten von WILLSTÄTTER u. von WALDSCHMIDT-LEITZ sind überwiegend Extrakte aus Organbrei, z. B. Pankreasbrei, für die Enzymstudien benutzt worden. Es wurden deshalb Pankreas- u. Darmsäfte, die mit Hilfe geeigneter Fisteln rein erhalten worden waren, auf ihren Enzymgeh. untersucht. Derart rein gewonnener Pankreassaft baut Eiereiweiß u. Casein nicht ab, selbst dann nicht, wenn er bei — 2º in Quarzgefäßen 3 Monate gelagert hat. Er greift die beiden Eiweißstoffe sofort an, wenn er mit Kinase (30 Min. bei 30°) oder durch CaCl₂ aktiviert ist; er enthält also eine Prokinase u. eine inakt. Proteinase. — Pankreassaft baut direkt Scambrin, Clupein u. Chloracetyltyrosin ab; er enthält daher akt. Carboxypolypeptidase. — Der reine Pankreassaft greift Dipeptide u. Tripeptide nicht an, enthält also keine Enzyme der Erepsinklasse. — Der aus einer Darmschlinge beim Hunde gewonnene Darmsaft enthielt keine trypt. Enzyme, dagegen zwei Enzyme der Erepsinklasse (Dipeptidase u. Aminopolypeptidase) u. eine sehr akt. Kinase. — Die von anderen Autoren früher ausgesprochene Ansicht, daß der Pankreas selbst alle in Vorstehendem genannten Enzyme erzeuge u. die Darmschleimhaut nur dazu diene, mit Hilfe des Eropsins, das sie enthält, die Prokinase in Kinase umzuwandeln, ist also zu berichtigen. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. 7. 215—19. Straßburg, Inst. de Physiol. de la Fac. de Med.)

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. J. Heinicke, Eine Spezialluftkammer zur Untersuchung der Photosynthese unter natürlichen Bedingungen. Abänderung der C. 1933. I. 3090 beschriebenen App. zur Vermeidung der Temp.-Steigerung in der Vers.-Kammer. (Sciene, New York [N. S.] 77. 516—17. 26/5. 1933. Cornell Univ.)

A. Sanna, Die Kultur im Wasser läßt den Alkaloidgehalt von Polygonum amphibium zurückgehen. Bei Wasserkultur enthichten die Pflanzen nur Spuren Alkaloide, beim Übergang zur Erdkultur steigt der Alkaloidgeh. merklich, besonders in der Blütezeit, um bei Rückkehr zur Wasserkultur wieder zu fallen. (Ann. Chim. applicata 23. 51—56. Febr. 1933. Sassari.)

G. Barbera, Über die Gegenwart von Saccharose in den Blättern des Weinstockes. In Weinblättern konnte einwandfrei Saccharose nachgewiesen werden. (Ann. Chim. applicata 23. 99—104. März 1933. Portiei.)

GRIMME.

Günter Glück, Über die hemmende und tötende Wirkung von Silbernitrat in Nährböden und Elektrolyten. Entw.-Hemmungs- u. Abtötungsverss. vorwiegend mit Colibazillen mit AgNO₃. Die Wrkg. ist in W. u. in Elektrolyt-Lsgg. (HCl, Essigsäure, NaOH, NH₄OH, NaCl, CaCO₃, Ca(NO₃)₂, CaSO₄, CaCl₂), soweit letztere nicht an sich schon bakterizid sind oder die Wrkg. von Ag hemmen (Ggw. von CO₂) zwar langsam, aber recht stark. Ggw. von Eiweißstoffen wie in Serum oder Boullon verschlechtert bzw. verlangsamt die Wrkg. erheblich, u. wenn der Vorgang durch H₂S unterbrochen wird, so ist nur 1:1000 wirksam. (Arch. Hyg. Bakteriol. 110. 38—60. April 1933. Leipzig, Hyg. Inst.)

M. G. Sevag, Biochemische Differenzierung virulenter und avirulenter Pneumokokken (Typ I). Virulente u. avirulente Pneumokokken vom Typ I zeigen Unterschiede in ihrem Atmungs- u. Gärungsstoffwechsel. In virulentem Zustand ist die Vergärung von Milchsäure im Vergleich zu Glucose größer, die Vergärungsgeschwindigkeit erheblich erhöht; in Ggw. von reiner Brenztraubensäure ist der O₂-Verbrauch gering, KCN wirkt nicht hemmend, z. T. sogar steigernd. A. u. Propylalkohol werden nicht angegriffen. Der Zusatz von Brenztraubensäure wirkt virulenzerhaltend durch Verhinderung der Peroxydbldg. u. erhebliche Steigerung des O₂-Verbrauchs. Die avirulenten Pneumokokken greifen A. u. Propylalkohol an, werden durch KCN nur unwesentlich aktiviert u. verbrauchen in Ggw. von Brenztraubensäure 2—3-mal mehr O₂ als virulente. Die stärkere Bldg. von Brenztraubensäure aus Glucose u. Milchsäure u. daher geringerer Peroxydgeh. scheint nicht mit der Eig. in Zusammenhang zu stehen, daß der O₂-Verbrauch in einzelnen Fällen nur um 100% gesteigert wird. Verschiedene avirulente Formen verhalten sich im Stoffwechselvers. nicht immer gleich. (Naturwiss. 21. 466—67. 16/6. 1933. Berlin, Inst. "R. Koch".)

Paul Fildes, G. P. Gladstone und B. C. J. G. Knight, Der Bedarf des Bac. typhosus an Stickstoff und Vitaminen. Bac. typhosus konnte den N-Bedarf aus einem Tryptophan enthaltenden Gemisch von Aminosäuren decken. Ohne Tryptophan findet gewöhnlich

kein Wachstum statt, doch kann durch allmählichen Entzug ein Stamm gezüchtet werden, der ohne Tryptophanzusatz sich entwickelt u. diese Substanz synthetisiert, wenn nur Ammonsalze vorhanden sind. Dies wird als Hinweis betrachtet, daß Tryptophan ein notwendiger Bestandteil des Protoplasmas ist. Es scheint ferner, daß Bactyphosus den vitaminartigen Stoff benötigt, den auch Bac. sporogenes zur Entw. braucht. (Brit. J. exp. Pathol. 14. 189—96. Juni 1933. London, Hosp., Bact. Dep.)

Max Roberg, Zur Frage nach der Assimilation des molekularen Stickstoffs durch Aspergilleen. In Übereinstimmung mit Schröder u. Kadelberg u. im Gegensatz zu Schober gelang es bei keiner der benutzten 22 Arten von Aspergillus, den Nachweis einer Ernährung mit Luft-N zu erbringen. Näheres im Original. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 86. 466—79. 1932. Münster i. Westf.) Gri.

L. Birch-Hirschfeld, Über den Einfluß von Molybdän und Bodenextraktstoffen auf die N-Bindung von Azotobacter chroococcum. Molybdän u. Bodenextraktstoffe steigern die N-Bindung von Azotobacter chroococcum in künstlicher Nährlsg. je Zuckereinheit um rund 150%. Bodenextrakt u. Mo sind in ihrer Wrkg. jędoch nicht ident. Ersterer enthält nach den Verss. mehrere wirksame Komponenten organ. u. anorgan. Natur, von denen insbesondere dem organ. Anteil wachstumsbeschleunigende Wrkg. zukommt. Die Wrkg. des Bodenextraktes läßt sich nicht durch Mo ersetzen, wenn auch beide die N-Ausbeute in ungefähr gleichem Maße steigern u. als biol. Katalysatoren der N-Bindung wirksam sind. (Arch. Mikrobiol. 3. 341—61. 1932. Ludwigshafen a. Rh.)

August Rippel und Udo Stoess, Ist Calcium ein für Mikroorganismen notwendiges Element? Generell notwendig ist Ca für Mikroorganismen nicht, obwohl ihm ökolog. u. individualphysiolog. eine große Bedeutung zukommt, nicht nur hinsichtlich der Neutralisationswrkg. Aspergillus niger zeigt n. überhaupt keine Rk. auf Ca, wohl aber Rhizopus, Penicillium, Fusarium, Cucurbitaria, Bac. mycoides u. Bac. pyocyaneus. Diese Wrkg. wird durch Mg-Antagonismus ausgel. Ca kann dabei durch Sr u. durch Tannin ersetzt werden. Aspergillus kann durch s e h r hohe Mg-Gaben zur Rk. auf Ca gezwungen werden. (Arch. Mikrobiol. 3. 492—506. 1932. Göttingen.) GRIMME.

- A. Brussoff, Über ein kalkspeicherndes Bakterium und die von ihm gebildeten "Krystalle". Aus dem Schlamm der Aachener S. Therme "Kaiserquelle" wurde ein stäbehenförmiges Bakterium isoliert, welches in seiner Membran u. im Zellinnern CaCO₃ speichert. Dabei entstehen im Schlamm u. in fl. Kulturen krystallin. aussehende Aggregate aus CaCO₃-haltigen Bakterien. In Gelatine- u. Agarkulturen bilden sie eigenartige hantel-, semmel- u. kugelförmige Gebilde, welche aus CaCO₃ u. organ. Substanz bestehen. In Agarkultur scheidet das Bakterium einen dunkelrotbraunen Farbstoff aus, in älteren Gelatinekulturen beobachtet man nur eine schwachgelbe Verfärbung. Vf. nennt das Bakterium Bacterium Aquisgrani n. sp. u. schlägt vor, die krystallin. Gebilde Bakteriosphärite oder Biosphärite zu nennen, um ihren bakteriogenen Charakter zu kennzeichnen. (Arch. Mikrobiol. 4. 170—88. 19/5. 1933. Aachen.)
- F. M. Muller, Über den Metabolismus der Purpurschwefelbakterien in organischen Medien. In einfachen, N-freien organ. Medien u. in Abwesenheit von oxydierbaren Schwefelverbb. leidet die Entw. nicht, Bestrahlung ist unbedingt nötig. Kulturen in Ggw. von Lactat, Pyruvat, Acetat, Succinat, Malat u. Butyrat zeigten etwas erhöhte CO₂-Entw. Die Verss. ergaben vor allem die Mitwrkg. photosynthet. Rkk. bei der Entw. (Arch. Mikrobiol. 4. 131—66. 19/5. 1933. Delft [Holland].) Grimme.
- G. A. Nadson und E. J. Rochlin, Über Radiumheferassen. (Zum Problem experimenteller Rassenbildung.) Die durch Einw. von Radiumemanation auf Berliner Preßheferasse XII entstandenen "Radiumheferassen" "A", "B" u. "C" zeigen morpholog. u. physiolog. Eigentümlichkeiten, welche schon 1½ Jahr lang nach 32 Überimpfungen erhalten geblieben sind. Die Rasse "B" hat gegenüber der Ausgangsrasse auch prakt. wertvolle Eigg.: größere Ausbeute (132%) gegenüber 100%, stärkere Gärkraft (106%) u. schnelleres Absetzen. Rasse "A" übertrifft die Ausgangsrasse nur hinsichtlich der Gärung (112%), u. des Absetzens. (Arch. Mikrobiol. 4. 189—208. 19/5. 1933. Leningrad, Staatsinst. für Röntgenologie u. Radiologie.)

Werner Stach, Über die Ernährung von Preßhefe mit anorganischen Ammoniumverbindungen. Kritik der Verss. von Claassen (C. 1928. H. 1155), nebst einer Entgegnung von H. Claassen. (Z. angew. Chem. 42. 842—43.)

HESSE. T. J. B. Stier, Die Größe der Ausnutzung von Sauerstoff durch Hefe in Beziehung gesetzt zur Temperatur. Suspensionen der Hefe Saccharomyces cerevisiae weisen während eines Zeitraumes von 6 Monaten reproduzierbare Werte für die Aufnahme von O_2 auf. Das Verhältnis der Sauerstoffaufnahme zur Temp. wurde in einem großen Temp.-Bereich geprüft u. es wurden für die Konstante μ der Formel für diese Beziehung $k_2/k_1 = e^{\mu/R(1/T_1-1/T_2)}$ reproduzierbare Werte erhalten. Die durchschnittliche Abweichung einer einzelnen Best. betrug im Gebiet von $30-15^{\circ} \pm 2^{\circ}/_{0}$, im Gebiet von $15-3^{\circ} \pm 0.8^{\circ}/_{0}$. — Die Werte für μ betragen: im Gebiet von $35-30^{\circ}$: 8,290, $30-15^{\circ}$: 12,440; $15-3^{\circ}$: 19,530; die krit. Tempp. sind: 29,0° u. 15,7°. (J. gen. Physiol. 16. 815—40. 20/5. 1933. Cambridge [England], Physiol. Lab., u. Cambridge [Massachusetts], Harvard Univ.)

Willihald Ochmann, Über den Einfluß der Stickstoffnahrung auf die Sporenbildung von sechs verschiedenen Hefen. Gehopfte Bierwürze, als Mischprod. verschiedener N-Substanzen, war der beste Nährboden. Chem. gebundener N ist zur Sporenbilden nicht unbedingt nötig, Nitrate fördern die Sporulation, während Nitrit ein heftiges Zellgift ist. NH₄-Salze wirken sehr stark fördernd, Säureamide u. Aminosäuren nicht so stark u. auch ungleichmäßig. Bei den Aminomonocarbonsäuren ist die sporenbildende Kraft fallend in der Richtung Glykokoll—Alanin—Leuein, von den Aminodicarbonsäuren zeigten Asparaginsäure u. Glutaminsäure gute Wrkg. Hefenucleinsäure u. Pepton wirken ungünstig, Eieralbumin ungleichmäßig. Cyanat wirkt auf die Sporenbilde, von Sproßhefen stark fördernd, von Spalthefen gänzlich abtötend, Sulfocyanat ist bedeutend schwächer. (Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. Abt. II. 86. 458—65. 1932.)

A. Angeletti, Die Wirkung einiger Spaltpilze auf Lösungen von Aldosen und verwandter Stoffe. VII. Bildung von d-Gluconsäure aus Mallose. (VI. vgl. C. 1933. I. 3460.) Penicillium luteum-purpurogenum u. P. erustaceum (L.) Fries verwandeln Maltose in d-Gluconsäure, jedoch in verschiedenem Maßstabe, der erste in 30 Tagen zu 23,5%,0 der zweite zu 8,62%,0. In den Kulturen des ersten sind nach dieser Zeit nur noch Spuren Maltose nachweisbar, in denen des zweiten noch erhebliche Mengen. Citronensäure, Oxalsäure oder andere Säuren entstehen nicht. Vf. nimmt an, daß diese Mikroorganismen die Maltose zuerst fermentativ hydrolysieren u. dann die entstandene Glucose oxydieren. (Ann. Chim. applicata 23. 84—87. Febr. 1933. Turin, Univ.)

Fred W. Tanner, Practical bacteriology; an introduction to bacteriological technic; 2nd ed. New York: Wiley 1933. (235 S.) 8°. \$ 2.50.

E₅. Tierphysiologie.

Siegfried Plaschkes, Hormonale Steigerung der Darmperistaltik während der Menstruation und Gravidität. Es ist auffallend, daß bei obstipierten Frauen während der Gravidität u. der Menstruation die Darmtätigkeit erheblich reger ist als unter n. Umständen. Es wird die Annahme wahrscheinlich gemacht, daß das in den genannten Perioden in großen Mengen im Körper produzierte Vorderlappensexualhormon aktivierend auf das Pituitrin wirkt u. dieses die Darmperistaltik anregt. (Wien. klin. Wsehr. 46. 303—04. 10/3. 1933. Wien.)

S. E. De Jongh und Ernst Laqueur, Über das Verhältnis der (Brunst-)Dosis des Follikelhormons (Menformon) bei Ratten und Mäusen. Eine Ratteneinheit wurde zu etwa 9 Mäuseeinheiten bestimmt, dabei war es von nur geringem Belang, welches Abstrichbild als endgültig positiv bezeichnet oder in welcher Lsg. das Hormon injiziert wurde. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 3. 33—35. 20/4. 1933. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therap. Lab.)

G. F. Marrian und W. H. Newton, Weitere Untersuchungen über die Wirkung des Östrins auf den isolierten Uterus. (Vgl. C. 1933. I. 1638.) Das eine Uterushorn eines Meerschweinehens wurde exstirpiert u. die Spontanktionen gemessen. Das Tier erhielt in stündlichen Dosen im ganzen 0,6 mg Östrin u. wurde 24 Stdn. nach der letzten Injektion getötet. Die Kontraktionen des jetzt exstirpierten zweiten Uterushorns waren regelmäßiger, verhältnismäßig seltener, anscheinend maximal; kleinere Kontraktionen traten anscheinend gar nicht auf; der Muskel erschlafte voll zwischen den Schlägen. — Bei Verss. mit Östrinzusätzen zur Ringerlsg., in der die Uteri arbeiteten, oder mit Uteri von brünstigen u. nichtbrünstigen Tieren zeigten sich derartige Unterschiede kaum. Östrin wirkt dieser Art nur dann, wenn es dem lebenden Tier zugeführt wird u. in Dosen, die die bei der physiol. Brunst vorhandene Östrinmenge

weit überschreiten. — Die früher beschriebene Einw. des Östrins auf den Oxytocineffekt ist noch unklar. (J. Physiology 78. Nr. 2. Proceed. 19—20. 18/2. 1933. London, Univ. Coll.)

WADEHN.

S. E. De Jongh, Lactationshemmung durch Menformon. (Vgl. C. 1931. I. 805.) Die früher ausgesprochene Theorie für die Lactation gilt nicht nur für Meerschweinehen, sondern z. B. auch für Ratten. Bei diesen Tieren wird freilich die Milch nicht ausgestoßen, sondern die Lactation wird erst beim Aufschneiden der Mamma sichtbar. — Die Zuführung von Menformon bringt die künstlich erzeugte Lactation beim Meerschweinehen zum Stillstand. Auch bei der natürlichen Lactation bei der Maus ist das der Fall. Nach täglicher Injektion von 2.50 M.-E. krystall. Menformon in das Muttertier stirbt der Wurf innerhalb von etwa 1 Woche aus Nahrungsmangel ab. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 3. 52—53. 20/4. 1933. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therap. Lab.)

Ruth Deanesly und A. S. Parkes, Bemerkung über die subcutane Resorption von Ölen bei Ratten und Mäusen mit besonderer Berücksichtigung der Östrinauswertung. Die Resorption von subcutan injiziertem Öl (0,1—0,5 ccm) vollzieht sich nur sehr langsam bei Ratten u. Mäusen. Von 0,2 ccm Olivenöl war bei der Maus noch nach 7 Tagen die Hälfte im Unterhautzellgewebe vorhanden. Die Resorption von Sesamöl u. besonders von Ricinusöl verläuft noch wesentlich langsamer. Wird Östrin in diesen Ölen gel. injiziert, so wird es nicht bevorzugt aufgenommen, sondern bleibt im Öldepot u. ist dort auf Grund der Injektion des herausgenommenen Öldepots in ein anderes Tier noch lange nachweisbar. Für Testzwecke für Östrin sind also ölige Lsgg. sehr wenig geeignet. (J. Physiology 78. 155—60. 25/5. 1933. London, National Inst. f. Med. Res.)

W. Berblinger, Die Hypophysenkrankheiten. Ein Beitrag zur Lehre von der Hypophysenfunktion. Übersicht. (Med. Klinik 29. 831—36. 16/6. 1933. Jena.) WADEHN. F. H. Smirk, Der Einfluß des Hypophysenhinterlappenhormons auf die Resorption und die Verteilung des Wassers beim Menschen. Auch unter der Einw. von Pituitrin vollzieht sich die Resorption von 1 l getrunkenem W. in der n. Zeit von 35—50 Min. Dies wurde unter anderem nachgewiesen durch den Anstieg des Gewichtes der Beine. Aus der Hämoglobinbest. geht hervor, daß die durchschnittliche Verdünnung des Blutes nach dieser Zeit 70/0 beträgt, während die Gewebe um etwa 1,30/0 an W.-Geh. zunahmen. Auch nach vollendeter Resorption des aufgenommenen W. hält der Übergang von W. vom Blut zu den Geweben mit einem Anstieg der Blutkonz. an. Das Ausbleiben der Diurese nach Pituitrin kann also nicht einer verlangsamten Resorption noch einer übermäßigen Fortschaffung des W. vom Blut in die Gewebe zugeschrieben werden. (J. Physiology 78. 147—54. 23/5. 1933. London, Univ., Coll. Hosp. Med. School, Med. Unit.)

Walter Hohlweg und Karl Junkmann, Über die Beziehungen zwischen Hypophysenvorderlappen und Schilddrüse. Nach Thyrcoidektomie treten bei der Ratte morpholog. Veränderungen im Vorderlappen der Hypophyse auf, die den Kastrationsveränderungen äußerlich ähnlich sind. Das Protoplasma ist aber stärker granuliert, es treten früher Vakuolen auf, vor allem fehlen die cosinophilen Zellen fast gänzlich. Funktionell besteht ein grundlegender Unterschied zwischen den nach Thyreoidektomie u. nach Kastration einsetzenden Veränderungen der Prähypophyse. Die Injektion von Progynon (Follikelhormon) verhindert das Auftreten der Kastrationsfolgen, hat aber auf die Bldg. einer Thyreoidektomiehypophyse keinen Einfluß. Hingegen wird diese Bldg, durch die Verfütterung von Schilddrüsensubstanz oder die Injektion von 0,0025 mg Thyroxin SCHERING gänzlich verhindert. Die genannte Dosis Thyroxin kann als die Tagesmindestproduktion einer 50-60 g schweren Ratte betrachtet werden. Nach Kastration setzt eine gesteigerte Sekretion der gonadotropen Hormone in der Prähypophyse ein. Ein Analogon ließ sich für die Thyreoidektomiehypophyse nicht auffinden; bei der Prüfung an jungen Meerschweinchen war ein erhöhter Geh. der Thyreoidektomiehypophyse an thyreotropem Hormon gegenüber der Norm nicht festzustellen. Dagegen zeigte sich, daß Hypophysen thyrcoidektomierter Tiere, die durch Injektion von Thyroxin vor den morpholog. Veränderungen geschützt worden waren, einen gegenüber der Norm verminderten Geh. an thyreotropem Hormon besaßen. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere 232. 148—58. 17/3. 1933. Berlin, Schering-KAHLBAUM A.-G., Hauptlab.)

H. L. Fevold, F. L. Hisaw, A. Hellbaum und R. Hertz, Über die Sexual-hormone der Prähypophyse. Es gelang auf 2 verschiedenen Wegen das follikelstimu-

lierende Hormon vom luteinisierenden Hormon zu trennen. — Die Extraktion mit 50% ig. Pyridin zieht beide Hormone aus der Hypophyse heraus. Die Lsg. wird eingeengt u. der Rückstand in W. (50 ccm auf 5 g Trockenpulver der Drüse) emulgiert; 1/2 Vol. Aceton hinzufügen, Nd. abtrennen, erneut in W. lösen u. in gleicher Weise mit Aceton fällen. Nd. ist jetzt inakt. Die acetonhaltigen Lsgg. bei 40° einengen, mit der 5-fachen Menge Aceton versetzen, Nd. abtrennen, Lsg. verwerfen. Nd. in W. (50 ccm auf 5 g Drüsenpulver) lösen + gleiches Vol. 99% ig. A., zentrifugieren. Nd. nochmals in derselben Weise aus 50% ig. A. ausfällen; er enthält das luteinisierende Hormon u. nur sehr wenig follikelstimulierendes Hormon, von dem er durch Waschen mit H₂O noch weiter befreit werden kann. Die 50% ig. alkoh. Lsgg., die das follikelstimulierende Hormon enthalten, werden bei 40° eingeengt; das Konzentrat wird mit der 4-5-fachen Menge 99% ig. A. versetzt. Nd. abschleudern, in W. (10 ccm auf 5 g Drüsenpulver) aufnehmen u. A. zufügen, daß die Lsg. 60% jg. an A. wird. Nd. abschleudern u. zur Befreiung von Hormon nochmals aus 60% jg. A. umfällen. Die alkoh. Lsgg. werden mit viel A. versetzt. Der Nd. wird so lange der Umlsg. aus 60% jg. A. unterworfen, bis die Einstellung auf 60% A. keine Fällung mehr hervorruft. Es wird dann die Leg. mit viel A. versetzt u. der entstehende Nd. in W. gel. Durch vorsichtige Zugabe von 1º/nig. HCl wird beim isoelektr. Punkt eine inakt. Fällung beseitigt u. durch Ausfällung mit viel A. das follikelstimulierende Hormon in gereinigter Form erhalten. -Nach der zweiten Trennungsmethode wird der Rückstand vom Pyridinextrakt mit 33% aig. Aceton ausgezogen, die Lsg. eingeengt u. der Rückstand mit W. (10 ccm auf 5 g Drüsenpulver) aufgenommen. Zur Lsg. 3 ccm mit Benzoesäure gesätt. absol. A. zufügen, sorgfältig schütteln, nach 1 Stde. zentrifugieren. In der Lsg. befindet sich fast quantitativ das follikelstimulierende Hormon. Lsg. in das 5-fache Vol. Aceton gießen, einige Tropfen gesätt. NaCl-Lsg. hinzufügen u. schütteln. Den an den Gefäßwandungen haftenden Nd. von der Fl. abtrennen, in W. lösen u. der Fällung erneut unterziehen. Danach wird er in 10 ccm W. gel. u. mit 15 absol. A. versetzt u. diese Behandlung wiederholt. Das Endprod. ist l. in W. Die Benzoesäurefällung enthält das luteinisierende Hormon, sie wird mit Aceton gewaschen, das Unlösliche abzentrifugiert u. mit etwas W. gewaschen, um die letzten Reste des follikelstimulierenden Hormons zu beseitigen. — Die so hergestellten Präparate des follikelstimulierenden Hormons hatten bei infantilen Ratten eine starke Vergrößerung des Ovars u. eine mächtige reifende Wrkg. auf die Follikel zur Folge, in kleineren u. mittleren Dosen blieb jede luteinisierende Wrkg. aus. Bei infantilen Kaninchen war der Effekt auf den Follikelapp. ebenfalls sehr kräftig; eine Luteinisierung wurde dabei überhaupt nicht gefunden. Kaninchen sind dem luteinisierenden Hormon gegenüber nicht so empfindlich wie Ratten u. daher für diese Zwecke geeignetere Testtiere. Bei der Injektion des luteinisierenden Hormons in infantile Kaninchen kommt es nur zu einer sehr geringen Vergrößerung der Ovarien; die wenigen vorhandenen Follikel werden luteinisiert. Bei der gemeinsamen Injektion der beiden Hormone treten die Wrkgg. des ursprünglichen nicht fraktionierten Pyridinauszuges wieder auf: Vergrößerung der Ovarien, Reifung zahlreicher Follikel u. starke Luteinisierung. (Amer. J. Physiol. 104. 710-23. 1/6. 1933. Univ. of Wisconsin, Dep. of Zoology.)

Hans Lucke, Das kontrainsuläre Hormon des Hypophysenvorderlappens und seine Stellung zu anderen Hormonwirkungen dieses Organs. (Vgl. C. 1933. I. 793.) Es werden die Gründe besprochen, aus denen hervorgeht, daß das vom Vf. u. von Houssay u. Biasotti (Rev. Soc. argent. Biol. 7. 3 [1931]) beschriebene kontrainsuläre Hormon der Prähypophyse, mit dem Fettstoffwechselhormon, dem thyrcotropen Hormon u. den gonadotropen Hormonen nicht ident. ist. Mögliche Beziehungen zum Wachstumshormon bedürfen noch weiterer Klärung. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 170. 166—75. 24/4. 1933. Göttingen, Med. Univ.-Klin.) Wadehn.

N. E. Freeman, R. S. Morison und M. E. Mac Kay Sawyer, Die Wirkung

N. E. Freeman, R. S. Morison und M. E. Mac Kay Sawyer, Die Wirkung der Dehydration auf die Adrenalinsekretion und ihre Beziehung zum Schock. Bei Katzen wurde starke Diurese durch intravenöse Injektion von 50°/0 ig. Glucoselsg. u. 10°/0 ig. NaCl-Lsg. verursacht. Es kommt am entnervten Herzen zum beschleunigten Herzschlag. Nach Entfernung der Nebennieren tritt diese Erscheinung nicht auf. Sie ist bedingt durch die erhöhte Adrenalinsekretion, die ihrerseits durch die Asphyxie in Gang gesetzt wird. Die Verlangsamung des Blutumlaufs bei der Dehydration, die zur Asphyxie führt, ist auch für den traumat. Schock charakterist. Die Vasokonstriktion auf Grund der erhöhten Tätigkeit des sympath. Nervensystems u. die Verminderung des Blutvol. sind ebenfalls bei beiden Erscheinungen — Dehydration u. traumat. Schock —

zu finden. Das Gesamtvol. der zirkulierenden roten Blutkörperchen ist im beschriebenen Diuresevers, erhöht. Diese Erhöhung ist die Folge der sympathico-adrenalen Reizung der Milz. Sie bleibt nach Entfernung von Milz u. Nebennieren aus. (Amer. J. Physiol. 104. 628—35. 1/6. 1933. Harvard Med. School, Lab. of Physiol.) WADEHN.

Hellfried Rosegger, Untersuchungen über die Ursache für das Zustandekommen der Eosinopenie nach Adrenalininjektion. Nach Injektion von Adrenalin kommt es besonders bei der Ratte zur Abnahme der cosinophilen Blutzellen, in selteneren Fällen zur Vermehrung dieser Zellen. Jenseits der ersten halben Stde. ist die Zahl der Eosinophilen stets vermindert. Bei entmilzten Tieren ist im Gegenteil die Zunahme der Eosinophilen nach Adrenalin typ. — Adrenalin selbst hat eine leicht fördernde Wrkg. für die Eosinophilen, setzt aber aus der Milz Hemm- oder Lösungsstoffe für die Eosinophilen frei, so daß der Endeffekt davon abhängig ist, welche der beiden Teilwrkgg. sich durchsetzt. — Gynergen hemmt beide Teilwrkgg. (Z. ges. exp. Med. 87. 730—44. 27/3. 1933. Innsbruck, Inst. f. allgem. u. exp. Pathologie.)

Kurt Wachholder und Vitalis Morgenstern, Der Einfluß von Wirksubstanzen der Nebennierenrinde und von Adrenalin auf die Leistungen der Muskeln normaler und nebennierenloser Frösche. Isolierte Muskeln n. u. nebennierenloser Frösche wurden der Einw. von Nebennierenextrakten unterworfen. Stärkere Konzz. (5—25 mg-0/₀) des Rindenhormons B von E. Schmitz u. Kühnau heben in beiden Fällen das Reaktionsvermögen gegen Acetylcholin völlig auf; nach Behandlung mit 0,01—0,05 mg-0/₀ ig. Lsg. tritt eine Steigerung der Acetylcholinkontrakturen auf. Das Hormon B hat in 0,02—0,2 mg-0/₀ ig. Lsg. einen deutlich ermüdungsverzögernden Einfluß, der besonders bei den Muskeln nebennierenloser Tiere zur Geltung kommt. Man bedarf dabei in letzterem Falle Konzz. um 1 mg-0/₀, die bei n. Muskeln bereits schädigen. — Hormon A (Schmitz u. Künau) hat ähnliche, aber schwächere Wrkgg. — Mit Eucortone (nach Swingle u. Pfiffner) konnten nur bei nebennierenlosen Tieren u. mit starker Konz. Leistungssteigerungen der isolierten Muskeln hervorgerufen werden. — Adrenalin hat in Konzz. um 1:500 000 bei Muskeln beider angegebenen Arten eine schwach leistungssteigernde Wrkg. Stärkere u. schwächere Lsgg. wirken schädigend. (Pflügers Arch. ges. Physiol. Mensehen Tiere 232. 444—53. 27/5. 1933. Breslau, Univ., Physiolog. Inst.)

Leslie Julius Harris und Surendra Nath Ray, Vitamin C und Nebennierenrinde. I. Die antiskorbutische Wirksamkeit der Rindernebenniere. (Vgl. C. 1933. I.
454.) Eingehende Beschreibung der in vorläufiger Mitt. bekanntgegebenen Unterss.
Da die antiskorbut. Wrkg. von Nebennierenrinde etwa deren Geh. an Hexuronsäure
entspricht, so kann dieser unter gewissen Vorbehalten (Verluste bei der Isolierung)
als Index der antiskorbut. Wrkg. dieses Organs oder auch von anderen Materialien
betrachtet werden. Es wurde festgestellt, daß bei Meerschweinehen zu Beginn der
Skorbuterkrankung kein Vitamin C mehr in der Nebennierenrinde enthalten ist. (Biochemical J. 26. 2067—75. 1932. Cambridge, Univ., Nutrit. Labor.) Schwaibold.

Leslie Julius Harris und Surendra Nath Ray, Vitamin C und Nebennierenrinde. 11. Verlust der Aktivität der Nebenniere beim Meerschweinchen im Skorbut. Angabe einer Methode zur Bestimmung der antiskorbutischen Aktivität (Hexuronsäure) auf chemischem Wege. (I. vgl. vorst. Ref.) 1 g Nebenniere vom Meerschweinchen enthält etwa ebensoviel antiskorbut. Faktor wie 3 g Orangensaft. In den Nebennieren skorbut. Meerschweinehen war antiskorbut. Faktor nicht aufzufinden. Hingegen enthalten die Nebennieren von Ratten u. Hunden auch noch nach 8 Tage eingehaltener vitamin-Cfreier Kost den antiskorbut. Faktor, wie mit Hilfe der neuen Titrationsmethode, die die Hexuronsäure erfaßt, festgestellt wurde. Es wurde die unbekannte Lsg. mit 2,6-Dichlorphenolindophenol titriert, aber nicht, wie TILLMANS angibt, in der Nähe des Neutralpunktes, sondern bei p_H = 2,5, was durch Zugabe von Eg. zur zu untersuchenden Lsg, erreicht wird. Unter diesen Umstanden stört die Ggw. von Pyrogallol, Catechol, Gerbsäure ebensowenig wie reduziertes Glutathion, Glucose, Fructose usw. Die Resultate mit teilweis inaktivierter Hexuronsäure u. belüftetem Fruchtsaft entsprachen den Erwartungen. Bei der Ausführung der Titration wird am besten so vorgegangen, daß zu einer bekannten Menge des Indicators die zu prüfende Lsg. bis zur Entfärbung des Indicators zufließt. Um das Resultat in mg Hexuronsäure angeben zu können, ist der Indicator gegen eine Lsg. mit bekanntem Geh. an Hexuronsäure (durch J-Titration ermittelt) einzustellen. Eine größere Anzahl von vitamin-C-haltigen Prodd. wurde in der angegebenen Weise auf den Geh. an Hexuronsäure titriert; die Resultate stimmten sehr gut mit den nach der biolog. Prüfung auf Vitamin C zu erwartenden überein, so daß die Identität der Hexuronsäure mit dem Vitamin C eine weitere Stütze erfährt. (Biochemical J. 27. 303—10. 1933. Univ. of Cambridge, Nutritional Lab., and Medical Res. Council.)

WADEHN.

Sylvester Solomon Zilva, Über die antiskorbutische Wirksamkeit der Nebennierenrinde des Rindes. (Vgl. vorst. Ref.) Von Vf. wurde die in vorst. Arbeit untersuchte Nebennierenrinde ebenfalls geprüft. Es wurde festgestellt, daß diese Organpartie noch eine etwas bessere antiskorbut. Wirksamkeit besitzt als eitronensäurefreier Citronensaft. (Biochemical J. 26. 2182. 1932. London, Lister Inst., Div. Nutrit.)

Gundis Rotter, Neueres über die Thyreoidea. Übersicht über den jetzigen Stand der Schilddrüsenchemie. (Pharmaz. Presse 38. Wiss.-prakt. Heft. 33—35. März 1933. Wien, Univ.)

Degner.

Hermann Paal und Hugo Otto Kleine, Über die Abhängigkeit der Schilddrüsenfunktion von alimentären und hormonalen Faktoren. Die Schilddrüsen von auf verschiedener Kost gehaltenen oder mit Wirkstoffen behandelten Ratten wurden histolog. untersucht u. ihr Thyroxingeh. ermittelt. Kostformen, die einen extrem hohen Geh. an Fett (45%) oder Eiweiß (40%) enthalten, bedingen Aktivierung der Schilddrüse u. zwar mit einem Überwiegen der Exkretion über die Sekretion. Ernährung mit überwiegend Kohlehydrat regt die Sekretion stärker an als die Exkretion, sofern nicht der Eiweißgeh. unter 9º/o liegt. Bei gleichmäßiger nicht extrem zusammengesetzter Kost findet sich die Ruheform der Schilddrüse, so daß die Ratte für Unterss. über die Aktivierung der Schilddrüse geeigneter ist, als man bisher annahm. - Alle J-Präparate wirken bei langdauernden Gaben ruhigstellend auf die Schilddrüse von Ratten u. Meerschweinchen. Einmalige Dosen Thyroxin (100 γ pro Tier) wirken aber aktivierend. – Zufuhr von Vitamin E steigert die Funktion der Schilddrüse bei der Ratte; Jod hebt diese Vitaminwrkg, auf. Mangel an Vitamin E hemmt die Schilddrüsenfunktion. — Prähormon aktiviert die Schilddrüse der Ratte stark, weniger stark die des Meerschweinchens. Gleich stark bei beiden Tierarten wirkt Hypophysenvorderlappenextrakt (HOFFMANN LAROCHE u. SCHERING-KAHLBAUM) u. zwar bei der Ratte auch bei peroraler Verabfolgung. Thyroxin unterdrückt u. E-vitaminarme Kost hemmt diese aktivierende Wrkg. (Beitr. pathol. Anat. allg. Pathol. 91. 322-42. 10/6. 1933. Heidelberg, Med. Poliklin., Univ. Frauenklin.) WADEHN.

Alfred Rolli, Untersuchungen über die Abhängigkeit des Pupillenreflexes von der Schilddrüse. Mit Hilfe einer neu ausgearbeiteten Methode gelang es, am Kaninchen festzustellen, daß nach Injektion von Thyroxin die Empfindlichkeit des Pupillenreflexes merklich gesteigert war. Nach Schilddrüsenexstirpation ist der Reflex geschwächt. Die ersten Anzeichen der gesteigerten Erregbarkeit sind bereits 4½ Stdn. nach der Thyroxininjektion nachzuweisen, ein Vorgang, der für die Theorie der Thyroxinwrkg. u. als Beweis für die erregbarkeitssteigernde Wrkg. des Thyroxins auf das Zentralnervensystem von Bedeutung ist. (Z. Biol. 93. 356—62. 28/2. 1933. Bern, Univ., Physiol. Inst. [Hallerianum].)

G. W. Parade, Die thyreotoxischen Arrhythmien des Herzens und ihre Behandlung. Als medikamentöse Therapie wird eine Behandlung mit Jod-Chinidin-Digitalis als außerordentlich wirksam bezeichnet. Für Dauerbehandlung ist aber auch sie nicht geeignet; es ist dann Schilddrüsenresektion zu empfehlen. (Z. klin. Med. 123. 810—24. 10/3. 1933. Breslau, Med. Univ.-Klin.)

I. B. Friedland, Untersuchungen über den Einfluß der Schilddrüsenpräparate auf die experimentelle Hypercholesterinämie und Atherosklerose. Es wurde der Einfluß untersucht, den Thyreoidingaben auf die durch Cholesterinfütterung beim Kaninchen auftretende Atherosklerose ausüben. Die Hypercholesterinämie wird erheblich herabgedrückt u. dadurch die Entw. der Atherosklerose gehemmt. Auch auf den normalen Cholesteringeh. des Blutes wirkt Thyreoidin aber in geringerem Ausmaß senkend. Dauernde Gaben von Thyreoidin üben aber ihrerseits eine schädigende Wrkg. aus, indem sie beim Kaninchen eine Gefäßsklerose vom Adrenalintypus hervorrufen. (Z. ges. exp. Med. 87. 683—702. 27/3. 1933. Leningrad, Staatsinst. f. exp. Med., Patholanat. Abt.)

Wilfrid Lawson, Die Bestimmung des anorganischen Jods in getrockneter Schilddrüse. Die Extraktion des anorgan. J aus dem Schilddrüsenpulver mit Hilfe von W. ist ungeeignet, da nicht nur anorgan. J, sondern — je nach Denaturierung der Eiweißstoffe — auch organ. gebundenes J in Lsg. geht. Hingegen extrahiert Methylalkohol stets nur anorgan., durch Cellophan dialysables J. Es werden zur Extraktion 0,2—0,3 g

des Pulvers mit 20 ccm Methylalkohol 2¹/₂ Stdn. geschüttelt. Im Filtrat wird in üblicher Weise das J bestimmt. (Biochemical J. 27. 112—15. 1933. London, Middlesex Hosp., Courtauld Inst. of Biochem.)

WADEHN.

F. Meredith Hoskins und Franklin F. Snyder, Die Durchlässigkeit der Placenta für Parathyreoideahormon. Nach Injektion von Nebenschilddrüsenhormon in den Fötus kommt es zu keinem Anstieg des Ca-Spiegels im Blut des Muttertieres (Hund), so daß ein Übergang des Nebenschilddrüsenhormons durch die Placenta in dieser Richtung nicht erfolgt. Die Injektion des Hormons in das Muttertier bewirkt auch Anstieg des Ca-Spiegels im Blut des Fötus, was als Folge des Übergangs des Hormons durch die Placenta in dieser Richtung oder als einfacher Austausch des Ca-Geh. gedeutet werden kann. (Amer. J. Physiol. 104. 530—36. 1/6. 1933. Univ. of Rochester, School of Med. and Dent., Anatom. Lab.)

Christian Bomskov und Joachim Falck, Die Bedeutung des Nebenschilddrüsenhormons für die Regulation des Kalkhaushalts. V. Mitt. Über blutkalkspiegelsenkende und -erhöhende Substanzen. (IV. vgl. C. 1932. II. 1795.) Kleine Dosen adrenalinsekretor. Substanzen wie Nicotin, Strychnin, Coffein senken den Ca-Spiegel ganz erheblich. Es wird angenommen, daß die Senkung des Ca-Spiegels, die nach Nebenschilddrüsenhormon einzutreten pflegt, auf einer Ausschüttung von Adrenalin beruht. Hohe Dosen der Alkaloide verursachen einen steilen Anstieg des Ca-Geh. im Serum; ein Verh., das auch für das Nebenschilddrüsenhormon zutrifft. Die Steigerung nach Verabfolgung großer Dosen der Alkaloide ist zu so erklären, daß hohe Dosen adrenalinsekretor. Substanzen, also auch hohe Dosen Hormon, die Adrenalinsekreton hemmen. — Die Verss. stützen jedenfalls die Ansicht von der adrenalinsekretor. Wrkg. des Nebenschilddrüsenhormons. (Z. ges. exp. Med. 87. 662—67. 27/3. 1933. Kiel, Univ. Klinderklin)

Cyril Jack Eastland, Norman Evers und James Henry Thompson, Über Nebenschilddrüsenextrakte, die den Antiwachstumsfaktor enthalten. I. Es werden mehrere Methoden zur Erfassung des Antiwachstumsfaktors angegeben, von denen die folgende am besten zum Ziele führt. — 400 g fein gemahlene Nebenschilddrüsen 48 Stdn. mit 700 cem Benzol u. einem abgekühlten Gemisch aus 300 cem H₂SO₄ + 1800 W. + 900 cem A. schütteln. Die saure alkoh. Schicht abtrennen u. mit konz. NaOH unter Kühlung neutral gegen Neutralrot machen; A. hinzufügen, daß die Lsg. 75 Vol.-\(^0\)/ojg an A. wird, auf 5\(^0\) abkühlen; Na₂SO₄ krystallisiert aus. Filtrat im Vakuum einengen, bis A. entfernt u. Lsg. so einstellen, daß 1 cem 2 g Drüse entspricht. Zur weiteren Reinigung p_H auf 4,8 einstellen, Lsg. mit Na₂SO₄ sättigen, um den Collip-Faktor zu entfernen. Nd. beseitigen u. Na₂SO₄ aus der Lsg. durch Zugabe von A. bis zu 75 Vol.\(^0\)/o\(^0\) u. Abkühlen auf 5\(^0\) entfernen. Die Lsg. wird wie vor eingestellt (1 cem 2 g Drüse). — Der durchschnittliche Gewichtsgewinne bie den Versuchsratten betrug im 4 Wochen-Vers. etwa die Hälfte des Gewichtsgewinnes der Kontrollen. — An Tierkohle ist der akt. Faktor nicht adsorbierbar; Behandlung mit H₂O₂ zerstört allmählich die Aktivität. (Biochemical J. 26. 2123—28. 1932. London, Lab. of King's Coll.; The Royal Coll. of Surgeons and Allen and Hanburys.)

Paul Wermer und J. Monguió, Klinische Untersuchungen zur Frage des Antagonismus von Insulin und Pituitrin. Wurde Insulin intravenös gegeben, so hatte Pituitrin überhaupt keinen Effekt auf die in üblicher Weise ablaufende Blutzuckersenkung. Bei subeutaner Injektion des Insulins war die Blutzuckersenkung gelegentlich nach Pituitrin geringer als n. Eine antagonist. Einw. des Pituitrins auf den Kohlehydratstoffwechsel ist hiernach nicht anzunehmen. Der geringe Einfluß des Pituitrins auf die Wrkg. subeutan injizierten Insulins dürfte eine Angelegenheit der Resorption sein. (Klin. Wschr. 12. 748—51. 13/5. 1933. Wiener Allgem. Poliklin., I. Med. Abt.) WAD.

Sandor Lang, Zur Frage des Antagonismus von Insulin und Atropin. Atropin hebt beim pankreaslosen Hund die blutzuckersenkende Wrkg. des Insulins nicht auf. Die Insulinwrkg. geht also nicht über das parasympath. Nervensystem. (Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 170. 292—95. 24/4. 1933. Budapest, Pazmány Péter-Univ., Physiol. Inst.)

WADEHN.

A. G. Eaton und John R. Murlin, Die Resorption des Insulins vom Magen-Darmtrakt. I. Die Wirkung von Calciumlactat, Natriumbicarbonat und Blutserum beim pankreaslosen Hund. Es gelang beim pankreaslosen Hund durch große Gaben Insulin (200-400 Einheiten) + 1 g Ca-Lactat + 6 g NaHCO₃ den Harnzucker zum Verschwinden zu bringen, den Blutzucker zu senken. Der respirator. Quotient stieg an. Die Zuführung des Gemisches erfolgte mit der Magensonde. Die Salze wirken puffernd u. verhindern den Angriff des Pepsins im Magen. CaCO₃ hat eine ähnlich günstige Wrkg. Noch besser waren die Resultate, wenn dem Insulin-Salzgemisch 100 ccm Serum zugefügt wurden. Die Eiweißstoffe haben an der Wrkg. keinen Anteil. (Amer. J. Physiol. 104. 636—49. 1/6. 1933. Rochester, Univ., Dep. of Vital Economics.) WAD.

F. Rathery, Andrée Plantefol und Lucien Plantefol, Untersuchungen über die respiratorischen Veränderungen und über den Grundstoffwechsel bei Diabetes; Wirkung der Insulinbehandlung und Reaktion auf Glucose. Der Grundstoffwechsel bei 103 Diabetikern lag — bei individuell erheblichen Schwankungen — als Durchschnitt 5% über dem Normalen, Insulinipektionen nähern den Grundstoffwechselwert der Norm. Der respirator. Quotient liegt durchschnittlich bei 0,76. Der Einfluß von Insulininjektionen u. einer Glucosezufuhr auf den Stoffwechsel u. den respirator. Quotienten ist individuell sehr verschieden. Es lassen sich 3 Wirkungstypen, die näher beschrieben werden, aufstellen. (Ann. Physiol. Physicochim. biol. 9. 139—202. 1933.) WADEHN.

Dana W. Atchley, Robert F. Loeb, Dickinson W. Richards jr., Ethel M. Benedict und Mary E. Driscoll, Über diabetische Acidosis. Eine ausführliche Untersuchung über die Elektrolytschwankungen nach dem Ab- und Wiedereinsetzen der Insulintherapie. (J. clin. Invest. 12. 297—326. März 1933. New York, Columbia Univ., Coll. of Physic. and Surgeons, Dep. of Med., Presbyt. Hosp.)

WADEHN.

Joseph T. Beardwood jr., Standardisierung der Diabetesbehandlung durch Ernährung und Insulin. Vorschläge zur Dauerbehandlung von Diabetikern mit geeigneten Kostformen u. mit Insulin. (Ann. internal Med. 6. 1407—11. Mai 1933. Philadelphia.) WAD.

Byron D. Bowen und Gilbert Beck, Insulinhypoglykämie. Zwei Fälle mit Krämpfen; ein Sektionsbefund. In den beiden Fällen mit tiefer Hypoglykämie nach großen Insulindosen waren Symptome, die vom Zentralnervensystem stammten, bemerkenswert. Bei der Autopsie zeigte sich ein äußerst starkes Ödem des Gehirns u. des Rückennarkes; Spinalfl. fand sich nur in geringer Menge vor. (Ann. internal Med. 6. 1413—25. Mai 1933. Buffalo, Univ. of Buffalo, General Hosp. and School of Med.)

Israel Mordecai Rabinowitch, Das Abhängigkeitsverhältnis von gürfähigen und nichtgärfähigen reduzierenden Substanzen in hyperglykämischem Blut bei Diabetes ohne Glykosurie. Bei Hyperglykämie ohne Glykosurie darf die Diagnose Diabetes erst dann gestellt werden, wenn der Geh. an reduzierenden aber nicht fermentierbaren Substanzen bekannt ist. Letztere können in solchen Fällen bis auf 60 mg pro 100 ccm Blut ansteigen. Derartige Zustände sind dann ganz anders zu bewerten als echter Diabetes. (Biochemical J. 26. 963—68. 1932. Montreal, Can., General Hosp. Dep. of metabolism.)

Karl A. Bock, Die Wirkung adenylsäurehaltiger und anderer Organextrakte auf den Blutdruck von Hypertonikern und der Adenylsäuregehalt des Blutes bei der Blutdruckkrankheit. Die eigenen, im wesentlichen negativen Erfahrungen mit den modernen Kreislaufpräparaten bei Bekämpfung der Hypertonie veranlaßten Vf. das Blut der Hypertoniker auf seinen Geh. an Adenylsäure (Methode von ZIPF) zu prüfen. Es ergab sich, daß bei Kranken mit Hypertension verschiedenen Ursprungs kein Mangel an Adenylsäure im Blut feststellbar war u. daß daher eine günstige Beeinflussung dieser Erkrankung durch Adenylsäurepräparate auch nicht zu erwarten ist. (Z. ges. exp. Med. 87. 799—805. 27/3. 1933. Tübingen, Med. Klin.)

Edward Staunton West, Adolph Charles Lange und Vernon Leslie Peterson, Die Zucker im Harn. II. Faktoren, die die Ausscheidung von vergärbarem und nichtvergärbarem Zucker im Harn bedingen. (I. vgl. C. 1933. II. 582.) Zur Feststellung der Herkunft des nichtvergärbaren Zuckers werden eine Reihe von Kostformen am Menschen u. am Hunde auf ihre Wrkg. auf die Zuckerausscheidung untersucht. Unvergärbarer Zucker wird von allen gebräuchlichen Nahrungsmitteln gebildet, besonders aber von getrockneten Früchten, Äpfeln u. Honig u. weiter von solchen kohlehydrathaltigen Lebensmitteln, die einer Erhitzung auf höhere Temp. unterworfen wurden. Der Nucleoproteinstoffwechsel scheint mit der Ausscheidung des unvergärbaren Zuckers nicht in Zusammenhang zu stehen. Im Hunger verschwindet der unvergärbare Zucker nicht aus dem Harn, sinkt aber beim Hunde auf ½—½ der Norm. Beim Menschen liegt der im endogenen Stoffwechsel erzeugte Anteil höher. Eine Darmstauung beim Hunde bewirkte eine vermehrte Ausscheidung des nicht vergärbaren Zuckers, so daß die Annahme eines bakteriellen Eingriffes im Darm als eines der begünstigenden Faktoren berechtigt erscheint. Bei Erkrankungen verschiedenster Art, die die Nierenfunktion schädigen, kommt es zur Verminderung des

unvergärbaren Zuckers. — Die Ausscheidung des vergärbaren Zuckers scheint wesentlich von der Aktivität des Pankreas u. den Bedingungen, die die Kohlehydratteleranz beeinflussen, abhängig zu sein. (Biochemical J. 26. 1728—41. 1932.) WAD.

Edward Staunton West und Alexander Steiner, Der Zucker im Harn. III. Die chemische Natur des vergärbaren Zuckers im normalen und im Hungerurin. (Vgl. vorst. Ref.) Im Warburgsehen Apparat wurde der Gärverlauf von Ansätzen von in geeigneter Weise entgiftetem Harn u. von Ansätzen mit Traubenzucker, Fruchtzucker u. Mannose messend verglichen. Bei der Betrachtung der verschiedenen Gärgeschwindigkeiten ergibt sich, daß der im Harn vorhandene vergärbare Zucker Glucose ist. (Biochemical J. 26. 1742—49. 1932. Saint Louis, Washington Univ. School of Med., Lab. of Biol. Chem.)

E. Dingemanse und J. Freud, Identifikation des Katatonins. (Vgl. C. 1933. I. 451.) Weitere Verss. mit Katatonin ergaben, daß aus 1 l Harn gesunder Männer 4 bis 12 Einheiten, gesunder Frauen $^{1}/_{2}$ —2 Einheiten, Kinder u. Kranker $^{1}/_{4}$ — $^{1}/_{2}$, Geisteskranker $^{1}/_{8}$ — $^{1}/_{4}$ isoliert werden konnten. Wahrscheinlich treten bei der Isolierung aus den großen Harnmengen erhebliche Verluste auf. Rauchen bzw. Nicotinverabreichung wirkte wie Katatonin. F. des Pikrats, dessen N-Geh. Krystallform u. a. Eigg. waren sehr ähnlich. Katatonin u. Nicotin wirkten bei Kaninchen gleichartig, so daß an die Möglichkeit einer Identität von Katatonin u. Nicotin zu denken ist. (Acta Brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 3. 49—51. 20/4. 1933. Amsterdam, Univ., Pharmaco-therap. Labor.)

John M. Newell und E. V. Mc Collum, Untersuchungen über die Rolle des Zinks in der Ernährung. Es wurde ein Futtergemisch hergestellt, das <10-7 Teile Zink enthielt: Eiweiß aus Milch durch Elektrodialyse, Kohlehydrate als Saccharose MERCK, Salzgemisch zinkfrei, Fett u. Vitamin A u. E aus Butter nach Waschen mit HCl, Vitamin D aus bestrahltem Ergosterin u. Vitamin-B-Komplex aus Hefe nach Behandlung mit H₂S. In Vergleichsverss, wurden Zn-Zusätze vorgenommen (20 mg.%)00. Bei allen Verss, mit diesem Gemisch, mit oder ohne Zn-Zusätz, war die Fortpflanzung der Tiere sehr mangelhaft u. die wenigen Jungen waren nicht lebensfähig. Der Zn-Geh. des Organismus dieser Tiere war wesentlich geringer als bei n. Tieren. Die Ergebnisse liefern keinen Hinweis, daß Zn ein notwendiger Ernährungsfaktor für die Ratte darstellt. (J. Nutrit. 6. 289—302. Mai 1933. Baltimore, Univ., School Hyg. a. Public Health.)

Shing Wan, Über die chemische Zusammensetzung der Knochen von vegetarisch ernährten und omnivoren Ratten. Die mit reiner Pflanzenkost ernährten Tiere hatten in den verschiedenen Lebensaltern ein beträchtlich geringeres Gewicht als die Tiere bei ähnlicher Fütterung mit Fleischzulagen. Die Zus. der Knochen hinsichtlich Asche, CO₂, Ca u. P wies jedoch keine Unterschiede auf, obwohl das Gewicht der mit Pflanzenkost ernährten Tiere wesentlich geringer war. (Chin. J. Physiol. 7. 23—34. 15/3. 1933. Peiping, Med. Coll., Dep. Biochem. [Orig. engl.].)

Peiping, Med. Coll., Dep. Biochem. [Orig. engl.].)

F. C. Blanck, E. V. Mc Collum, H. E. Barnard und D. Breese Jones, Der Vitamingehalt von Cerealien. Zusammenfassender Bericht. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 23. Suppl. zu Nr. 6. 54—57. Juni 1933.)

SCHWAIBOLD.

Peter P. T. Sah, Untersuchungen über chinesische Citrusfrüchte. I. Die Vitamine A und B in den Schalen von Fu Chü (chinesische Tangerine). (Unter Mitarbeit von T.W. Li.) Von Fu Chü, einer Art von eitrus nobilis, wurde der "/o-Geh. an Schalensubstanz (ca. 21°/o), deren W.- (61°/o) u. Aschegeh. (0,78°/o), der nichtflüchtige Ä.-Extrakt (2,3°/o) u. der Ölgeh. (37,5°/o) bestimmt, ferner in biolog. Verss. an Ratten der Geh. an Vitamin A u. B. Der A-Geh. war beträchtlich, 5—10 Tropfen des durch A.-Ä.-Extraktion erhaltenen Öls täglich heilten A-Mangelerkrankung in 7—10 Tagen. Eine tägliche Dosis von 3 g frischer Schale verhinderte oder heilte Polyneuritis. (J. Chin. Chem. Soc. 1. 23—28. April 1933. Tsing Hua Univ., Dep. Chem. [Orig.: englisch].) Schwaib.

R. C. Bender und G. C. Supplee, Über den Vitamin-A-Gehalt von mit verschiedenen Kohlenbogenlampen bestrahlter Milch. (Vgl. C. 1932. II. 1467) Milchproben (je 450 kg) mit einem Geh. an Butterfett von 1,2% wurden in dünner Schicht während 8—48 Sek. mit 3 verschiedenen Arten von Kohlenbogenlampen bestrahlt u. dann getrocknet. In Fütterungsverss. an Ratten mit diesen Proben ergab sich, daß in keinem Falle durch diese Bestrahlung, bei der bis zu 6780000 Erg (von 2000 bis 3000 Å) pro cem zur Anwendung gelangten, eine bemerkenswerte Verminderung des Vitamin-A-Geh. eingetreten war. (Amer. J. Diseases Children 45. 995—98. Mai 1933. Bainbridge, Dry Milk Comp.)

A. M. Stimson und O. F. Hedley, Beobachtungen über Vitamin-A-Mangel beim Hunde. Junge Hunde wurden A-frei ernährt (Hafer 66, Casein 10, Salzgemisch 4, bestrahlte Hefe 5, Maisstärke 15) gegenüber Kontrolltieren (Weizen 380, frisches, mageres Fleisch 350, Milchpulver 60, Lebertran 30, bestrahlte Hefe 15, Kochsalz 6, CaCO₃ 9). Bei ersteren trat Öphthalmie in einem Zeitraum von 6 bis 32 Wochen A-freier Fütterung auf. Sonstige typ. Erscheinungen waren Verlust an Freßlust u. Gewicht, häufig gefolgt von Verenden. Ophthalmie trat meist ganz plötzlich auf, was als Hinweis darauf anzusehen ist, daß tiefgehende physiol. Veränderungen durch A-Mangel vor sich gehen, ohne daß sie vorerst bemerkt werden. Die großen individuellen Schwankungen der Empfindlichkeit gegenüber A-Mangel werden der A-Speicherung der Gewebe, dem Allgemeinzustand des Vers.-Tieres u. jahreszeitlichen Einflüssen zugeschrieben. In einem therapeut. Vers. erhielt ein an Ophthalmie erkranktes Tier in 11 Tagen 120 ccm Lebertran, worauf die Erkrankung heilte u. bei weiterer A-freier Fütterung während 5 Monaten nicht mehr auftrat. (Publ. Health Rep. 48. 445—49. 28/4. 1933. U. S. Publie Health Service.)

Fritz Laquer und Otto Linsert, Die biologische Wirkung des Toxisterins. Bei der Weiterbestrahlung des Vitamins D entsteht ein Körper mit dem Absorptionsmaximum bei 250 mμ, der Toxisterin genannt wird. Biol. Prüfungen mit dieser chem. noch nicht völlig einheitlichen Substanz, deren spezif. Drehung α_D bei — 70° liegt, ergaben eine hohe Giftwrkg. bei geringer rachit. Wirksamkeit. Der Giftigkeitswert liegt bei 0,025 mg, die antirachit. Wirksamkeit bei 1 γ. Das Toxisterin ist also 3-mal giftiger als Vitamin D u. hat nur den 50. Teil seiner antirachit. Wirksamkeit, vorausgesetzt, daß dem Toxisterin selbst u. nicht anhaftenden kleinen Mengen Vitamin D die antirachit. Wrkg. zuzuschreiben ist. Es ist daher zu fordern, daß zur Herst. von Handelspräparaten ausschließlich krystallin. Vitamin D benutzt wird. (Klin. Wschr. 12. 753—54. 13/5. 1933. Elberfeld. I. G. Farbenind., Forschungslab.)

753—54. 13/5. 1933. Elberfeld, I. G. Farbenind., Forschungslab.) WADEHN. Lucio Moro, Kalktherapie und Vitamin D. Bei einer großen Anzahl von Säuglingen u. Kleinkindern, die an verschiedenen Krankheiten litten, welche durch avitamint. bedingte Kalkarmut verursacht waren, hat die gleichzeitige Verabreichung von Kalk- u. Vitamin-D-Präparaten sehr gute Heilerfolge gezeitigt. Verwendet wurden die Präparate "Kolloidales Ca mit Ostelin" u. Radiostol. (Pediatria 40. 975—98. 15/9. 1932. Tarent, Provinzialfindelhaus.)

Mark Jampolis und David B. Witt, Über die Wirkung von bestrahltem Ergosterin auf die Verkalkung von Tuberkeln bei experimenteller Tuberkulosis. Bei Meerschweinchen wurden Injektionen von virulenten menschlichen Tuberkelbazillen vorgenommen, teilweise nachdem früher eine Injektion von avirulenten Bazillen stattgefunden hatte. Die Vers. Tiere erhielten 0,1—1 cem einer öligen Lsg. von Viosterol (1000 X) täglich. Dadurch trat deutlich Verkalkung der Tuberkeln ein, was bei den Kontrolltieren nicht der Fall war. Es wurde Erhöhung des Ca- u. P-Blutspiegels festgestellt, während die Röntgenunterss. keine Entkalkung der Knochen erkennen ließ. Bei einer Dosis von 0,2 cem traten während 2 Monaten keine unerwünschten Verkalkungen auf, wohl aber nach 84 Tagen derartiger Behandlung. Hierbei u. bei Dosen von 0,5—1 cem während 2 Monaten traten Verkalkungen der Nierengefäße auf. Bei vorhergehender Injektion von avirulenten Bazillen trat keine verkalkende Wrkg. durch Viosterol ein. Es wird angenommen, daß es im ersten Falle sich um eine Heilwrkg. handelt. (Amer. J. med. Sei. 185. 338—46. März 1933. Chicago, Michael Reese Hosp.)

Antonio Mazzeo, Weitere Untersuchungen über die Wirkung des bestrahlten Ergosterins bei der Behandlung der Rachitis. Während die röntgenolog, feststellbare Besserung der rachit. Erscheinungen am Skelett unter der Behandlung mit bestrahltem Ergosterin erst nach längerer Zeit wahrnehmbar wird, tritt sehr bald eine deutliche Erhöhung des Blutphosphat- u. Kalkspiegels ein, deren Verfolgung zur klin. Beurteilung des Heilungsverlaufs geeignet erscheint. (Pediatria 40. 1141—51. 1/11. 1932. Neapel, Univ., Kinderklinik.)

G. C. Supplee, Über die antirachitische Aktivierung von Milch durch direkte Bestrahlung mit Ultraviolettlicht. (Vgl. C. 1933. I. 803; 1932. II. 1467.) Zusammenfassender Bericht. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 23. 225—29. März 1933. Bainbridge.)

J. Gough, J. B. Duguid und D. R. Davies, Über die Nierenschädigung bei D-Hypervitaminosis: Beobachtungen über die Ausscheidung von Calcium und Phosphor durch den Harn. In Fütterungsverss, an Ratten wurde festgestellt, daß Nierenverkalkung u. Parenehymdegeneration (Nephrosis) bei übermäßigen Dosen von bestrahltem

Ergosterin weitgehend unabhängig voneinander entstehen. Verkalkung entstand entsprechend der Höhe der Ca-Ausscheidung, Nephrosis dagegen einigermaßen entsprechend der Eingabe von NaH₂PO₄. Bei Zufuhr von alkal. Phosphat war Ausscheidung u. Ablagerung von Ca in den Nieren am stärksten, bei Verabreichung von saurem Phosphat diejenige des P. In beiden Fällen wurde durch Calciferol die P-Ausscheidung verringert. Bei saurer Fütterung u. Zufuhr von Calciferol war der P-Geh. der Niere u. das Auftreten von Nephrosis am stärksten, wobei die P-Retention als Folge der Erkrankung betrachtet wird. Die Ausscheidung von Ca u. P zeigte sich umgekehrt proportional. (Brit. J. exp. Pathol. 14. 137—45. Juni 1933. Cardiff, Welsh Nat. School Med.)

Barnett Sure, M. C. Kik und Anna E. Church, Avitaminosis. X. Weitere Untersuchungen über die Wirkung von Vitamin-B-Mangel auf den Fettstoffwechsel. (IX. vgl. C. 1933. I. 1312.) Es wurde festgestellt, daß bei früheren Unters. Störungen bei der Best. des Blutfettes u. a. durch wechselnden CO₂-Geh. der Luft verursacht worden waren. Durch neue Verss. wird nun offensichtlich, daß selbst während der letzten Stadien des B-Komplexmangels keine Änderung der Konz. des Blutfettes oder des Cholesterins eintritt. Auch beim Hungern (12—18 Tage) trat keine derartige Veränderung ein (Ratte). Auch bei saugenden Jungen von an B-Mangel kranken Tieren traten nur Änderungen (Erhöhung) auf, die durch die Nahrung (fettreiche Milch) bedingt sind. (Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29. 848—50. 1932. Fayetteville, Univ., Dep. Agric. Chem.)

Arnold Peter Meiklejohn, Reginald Passmore und Rudolph Albert Peters, $Brenztraubens \"{a}ure$ und $Vitamin \cdot B_1$ -Mangel. (Vgl. C. 1932. II. 2988.) In Ggw. von Brenztraubens \"{a}ure findet durch die Gehirnsubstanz von n. Tauben in vitro eine starke O_2 -Aufnahme statt, die bei solchem Gewebe von avitaminot. Tauben sehr viel geringer ist u. sich auch bei Zusatz von Vitamin B_1 -Konzentrat nicht steigert, was bei Ggw. von Lactat der Fall ist. Diese mangelhafte O_2 -Aufnahme ist nicht durch den hohen Milchs \"{a}uregeh. des avitaminot. Gewebes verursacht. Das Ergebnis dieser Unterss. liefert keinen Hinweis, daß Brenztraubens \"{a}ure im Gewebe der Taube ein Übergangsprod. bei der Oxydation der Milchs \"{a}ure darstellt. (Biochemical J. 26. 1872—79. 1932. Oxford, Dep. Biochem.)

Lucy Wills und Alice Naish, Ein Fall von perniciöser Anämie, der mit Vitamin B₂ aus Eiereiweiß behandelt wurde. Eine 45-jährige Frau mit perniziöser Anämie wurde täglich mit einem B₂-Extrakt entsprechend 40 g Eiweiß sowohl ohne Vorbehandlung als nach Pepsinverdauung in vitro per os behandelt. Blutbild u. Allgemeinbefinden verschlechterten sich bei dieser Behandlung, wurden jedoch durch Zufuhr von Leberextrakt energ. gebessert. (Lancet 224. 1286. 17/6. 1933. London, Royal Free Hosp.) Schwaib.

Harold Barnes, John Richard Percival O'Brien und Vera Reader, Vitamin B_4 . (Vgl. C. 1931. II. 265. 1930. I. 2755.) Die Isolierung des B_4 -Faktors wird in der Weise vorgenommen, daß zunächst aus Hefe an Kohle adsorbiert u. filtriert wird. Daraus wird mit $50^{\circ}/_{0}$ ig. A. ($p_{\rm H}=1,0$ mit HCl) bei 70° extrahiert u. im Vakuum bei $p_{\rm H}=3,0$ der A. entfernt. Mit Quecksilbersulfat (DENIGÈS) werden Verunreinigungen, mit $Ba(OH)_2$ Sulfate entfernt (Hg mit H_2S). Mit 1: 24 Natriumphosphorwolframat werden bei $p_{\rm H}=3,0$ weitere Verunreinigungen entfernt u. bei $p_{\rm H}=1,0$ wird die akt. Substanz gefällt. Nach Lsg. in Aceton wird die Phosphorwolframsäure mit $Ba(OH)_2$ entfernt. Durch Hydrolyse mit HCl (Konz.) kann eine Pentose abgespalten u. darauf ein kryst. Prod. erhalten werden, das bei 0,01 mg täglicher Dosis therapeut. gut wirksam ist. Ausbeute bis 30 mg aus 50 kg Hefe. Die Substanz ist sehr säurebeständig, wird aber beim Erhitzen mit $10^{\circ}/_{0}$ ig. NaOH zerstört. Es wurde vorläufig die Formel $C_4H_4N_4$ -HCl, $^{1}/_{2}H_2O$ festgestellt. (Biochemical J. 26. 2035—40. 1932. Oxford, Dep. Biochem.)

H. C. Sherman, C.-E. A. Winslow, E. V. McCollum, E. M. Nelson und J. A. Tobey, Vitamin C. Zusammenfassender Bericht über Zus., Vork. u. Konservierung. (Amer. J. publ. Health Nation's Health 23. Suppl. zu Nr. 6. 97. Juni 1933.)

Paavo Suomalainen, Über den Einfluß der C-Avitaminose auf den Lipase- und Katalasegehalt des Tierkörpers. Verss, an n. u. skorbut. Meerschweinehen. Es ergab sieh, daß die C-Avitaminosis keine bedeutenden Veränderungen im Lipasegeh. der Leber u. des Pankreas [898: 737 (skorbut.) bzw. 415: 505 (skorbut.)] u. im Katalasegeh. der Leber u. des Blutes [14677: 17667 (skorbut.) bzw. 9133: 10817 (skorbut.)] hervorruft.

(Biochem. Z. 259. 200—02. 28/2. 1933. Helsinki, Stiftung f. Chem. Forschung, Biochem. Lab.)

E. Bertarelli, Berichte über Vitamin-C-Mangel und über Skorbutfreiheit eines Volkes bei Vitamin-C-Mangel. Bericht über Mitteilungen von ZENZINOW betreffend einen Volksstamm in Sibirien, welcher überhaupt keine vegetabil. Nahrung zu sich nimmt u. trotzdem skorbutfrei ist. Als Erklärung kommt nur endogene Bldg. von Vitamin C in Frage. (R. Ist. lombardo Sci Lettere, Rend. [2] 66. 167—70. 1933. Pavia.)

Ali Hassan und Rizk Basili, Über die antiskorbutische Wirkung von frischem Limonensaft. Der verwendete Saft wurde aus frischen Früchten durch Auspressen, Zusatz von CaCO₃ u. Zucker u. Zentrifugieren gewonnen. In Verss. an Meerschweinchen genügten 1,5 ccm des Saftes zum Schutz der Tiere vor Skorbut. Nach Aufbewahren solchen Saftes während 2 Monaten im Eisschrank konnte durch tägliche Zufuhr von 3 ccm kein Schutz mehr erreicht werden. (Biochemical J. 26. 1846—50. 1932. Cairo, Fac. Med., Dep. Physiol.)

T. J. Dry, Über die Avitaminosis bei Eingeborenen von Rhodesien. Die Behandlung von epidemischem Skorbut durch intravenöse Injektion von Citrusprodukten. Die Vorbedingungen u. Erscheinungsformen der Erkrankung werden beschrieben. Im allgemeinen war die Verabreichung von Citrusfrüchten u. von frischen Gemüsen von sehr guter Wrkg. zur Behebung der durch C-Mangel verursachten Krankheitserscheinungen. In besonderen Fällen wurde Citronen- oder Orangensaft intravenös gegeben. Dazu wurden die Früchte äußerlich mit 5% ig. Phenollsg. sterilisiert, ausgepreßt, der Saft unter asept. Bedingungen filtriert u. mit NaOH neutralisiert. Auch auf diese Weise konnte Skorbut wirksam u. sicher geheilt werden. Eine Beeinträchtigung der antiskorbut. Wirksamkeit scheint durch Neutralisieren eines Saftes nicht einzutreten. (Arch. internal Med. 51. 679—91. Mai 1933. Rochester, Minn.)

L. K. Wolff, M. van Eekelen und A. Emmerie, Zur quantitativen chemischen Bestimmung von Vitamin C. Durch Titration mit 2,6-Dichlorphenolindophenol (0,02%) ig. Lsg. in W.) wurden von folgenden Substanzen nachstehende Werte erhalten, nachdem die Gewebe mit Sand gemahlen u. je 1 g mit 5—10 ccm 5% ig. wss. Trichloressigsäure extrahiert worden waren: 1 mg Ascorbinsäure 16,4 ccm, 1 ccm Citronensaft 5,5 ccm, 1 g Kaninchenleber 1,1 ccm, 1 g Kaninchennebenniere 23,9 ccm, 1 g Schweinenlez 2,8 ccm, 1 g Schweinenlere 1,7 ccm, 1 g Schweinenbenniere 37,6 ccm, 1 g Schweinenbenniere 3,6 ccm, 1 g Schweinenlere 1,2 ccm. Adrenalin reduzierte nicht. Kleine Mengen Glutathion u. Eisen störten in der angegebenen Lsg. nicht. (Acta brevia neerl. Physiol. Pharmacol. Microbiol. 3. 44—45. 20/4. 1933. Utrecht, Univ., Hygien. Labor.)

Laurence G. Wesson, Über die Wirkung von langdauernder Körperlätigkeit, Verdauung und Anderung der Fütterung auf die Erreichung von anomalen Respirationsquotienten bei Ratten mit fettfreier Nahrungszufuhr. (Vgl. C. 1927. II. 1864.) Länger dauernde erzwungene Körperbewegung bzw. der dadurch erhöhte Verbrauch von Stoffwechselsubstanzen erhöht bei fettfreier Fütterung den R.-Q. nicht. Die durch Verdauung entstehende CO₂-Produktion (Verss. in vitro) ist von untergeordneter Bedeutung für das Auftreten von anomal hohem R.-Q. bei Kohlehydratassimilation. Mit Cascin, Hefe u. dem Unverseifbaren des Lebertrans gefütterte Ratten zeigen ebenso häufig einen erhöhten R.-Q. wie Tiere bei Ernährung mit Dextrin u. Salzen allein, doch ist im ersteren Falle die Erhöhung geringer. Diese Erhöhung ist demnach nicht durch unzureichendes Protein oder Vitamin A, B-Komplex oder Vitamin D verursacht. Ratten, die eine solche Erhöhung des R.-Q. aufweisen, behalten diese Erscheinung unter gleichen Bedingungen die folgenden Tage bei. (J. biol. Chemistry 100. 365—71. März 1933. Nashville, Univ., School Med., Dep. Pharm.)

Lajos Kiss, p_H -Wert des Mageninhaltes und dessen elektrometrische Titration. Es wurde durch Messung des p_H -Wertes des Mageninhaltes, sowie durch die darauffolgende elektrometr. Titration desselben festgestellt: 1. Der p_H -Wert erscheint durch die übliche Messung der freien HCl nicht charakterisiert. 2. Die latente Acidität steht in gerader Proportion mit dem Eiweißgeh. (Magyar orvosi Archivum 34. 145—51. 1933. Magyaróvár [Orig.: ungar.].)

I. T. Noble, M. Dean, M. Wing und E. G. Halliday In-vitro-Verdauung der Stürke von lang und kurz gekochten Cerealien. Zwischen den durch Diastaseabbau erhaltenen Zuckerwerten von Cerealien nach 20 u. nach 90 Min. Kochen besteht

annähernde Übereinstimmung, gleichgültig ob die Prodd. vorgeröstet waren, geschält oder geschnitten, oder ob sie aus dem Ganzkorn oder nur dem Endosperm hergestellt waren. Die ungekochten Cerealien ergeben bedeutend niedrigere Verzuckerungswerte. Obgleich also Roheercalien in in-vivo-Experimenten vollständig abgebaut werden können, werden sie doch nicht so schnell verzuckert, als wenn sie gekocht werden. (Cereal Chem. 10. 243—44. Mai 1933. Univ. of Chicago, Chicago, Illinois.) HAEVECKER.

Wilhelm Heupke, Die Verdaulichkeit der Nüsse. Mitteilung von quantitativen Ausnutzungsverss. am Menschen bei ausschließlicher Ernährung mit Haselnüssen, Erdnüssen u. Paranüssen; die Verss. bestätigen die schon früher festgestellte Tatsache, daß Eiweiß u. Fett der Nüsse im Darm gut verwertet werden, ohne daß die Zellwände mechan. eröffnet zu sein brauchen. (Dtsch. Arch. klin. Med. 172. 575—82. 1932. Frankfurt a. M., Univ.)

Harald Tangl und Miklós Berend, Die Rolle der stark ungesättigten Fettsäuren im Stoffwechsel. Es wird ein Mikroverf. zur Best. der vierfach ungesätt. Fettsäuren in Blut u. Organen angegeben. — Durch Verss, in vitro u. in vivo wird gezeigt, daß ein Teil der Fette während der Verdauung durch Einw. von Galle u. Pankreassaft vierfach ungesätt. wird. Die Desaturation wird wahrscheinlich durch einen fermentativen Vorgang bedingt. Die vierfach ungesätt. Fettsäuren sind bei Körpertemp. in W. l. u. dialysierbar; sie kommen in größter Menge in der Leber vor. Im Hungerzustand ist die Menge der vierfach ungesätt. Säuren im Blute nahezu konstant u. beträgt 5—10% der Gesamtfettsäuren. Während der Fettresorption steigt die Menge der vierfach ungesätt. Säuren im Blute nahezu konstant u. beträgt 5—10% der Gesamtfettsäuren. Während der Fettresorption steigt die Menge der vierfach ungesätt. Säuren im Blute nahen einer anfänglichen Verminderung stark an. Die anfängliche Verminderung bleibt aus, wenn neben Fett auch Kohlehydrat resorbiert wird; Eiweiß u. Kohlehydrat ohne Fett sind unwirksam. (Magyar orvosi Archivum 34. 133—43. 1933. Budapest, Biol. Inst. d. Univ. [Orig.: ungar.].) Saller.

- F. L. Mc Laughlin, Acetylcholin bei der Behandlung der Epilepsie. Die Anwendung von Acetylcholin schien eine kleine Verringerung in der Zahl der Epilepsieanfälle zu bringen. Das Acetylcholinderiv. Pacyl hatte keine Wrkg. (Brit. med. J. 1933. 997—98. 10/6.)

 WADEHN.
- J. E. S. Lloyd, Acetylcholin bei der Behandlung der Epilepsie. Die Anwendung von Acetylcholin hatte weder auf die Zahl der Anfälle, noch auf ihre Schwere irgendeinen Einfluß. (Brit. med. J. 1933. 999. 10. Juni. Cane Hill Mental Hosp.) WADEHN.
- J. Hirsch, Erfahrungen mit Larocain. Larocain ist ein vollwertiges Cocainersatzmittel, das durch geringe Giftigkeit u. rasch anästhetisierende Wrkg. ausgezeichnet ist. (Med. Klinik 29. 851. 16/6. 1933. Breslau, Städt. Krankenhosp., Abt. f. Hals-, Nasch- u. Ohrenkranke.)

 WADEHN.
- A. Herzog, Olobintin in der Venerologie. Olobintin (RIEDEL-E. DE HAËN A.-G.) bewährte sich als ein gutes Unterstützungsmittel bei der Behandlung der Gonorrhoe u. ihrer Komplikationen. (Med. Klinik 29. 851. 16/6. 1933. Reichenberg, Hosp., Abt. d. Haut- u. Geschlechtskrankheiten.)

 WADEHN.
- George R. Cowgill und Albert J. Sullivan, Weitere Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Weizenkleie als Abführmittel. (J. Amer. med. Ass. 100. 795—802. 18/3. 1933. Yale Univ.)
- F. Eichholtz und A. Birch-Hirschfeld, Über Entgiftung von Kupfer und Zink durch Schwermetallkomplexbildner. 71 Substanzen u. zwar anorgan. Salze u. organ. Komplexbildner, wie Aminosäuren. S-haltige organ. Stoffe, Zucker u. Zuckerverbb., N-haltige aliphat. Substanzen, Verbb. der Oxybenzol-, der Oxychinolin- u. der Imidazole wurden auf ihre entgiftenden Wrkgg. auf Cu am STRAUBschen Froschherzen untersucht. Von den 71 Substanzen führten 34 zur Entgiftung von Cu. Dagegen wirkten von 34 in gleicher Weise untersuchten Substanzen nur 4 entgiftend auf Zn. Die Beziehungen zur Natur der biolog. Schwermetallverbb., zur Therapie von Schwermetallvergiftungen u. zu gewissen Fermentrkk. werden diskutiert. (Naunyn-Schmiedeberg Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 170. 271—84. 24/4. 1933. Königsberg i. Pr., Pharmakol. Inst. d. Univ.)

Michele Mitolo, Metalli e metalloidi non comuni negli organismi. Presenza e distribuzione; significato biologico; metodi analitici. Roma: Fisiologia e medicina 1932. (365 S.) 8°. L. 35.

Emile-F. Terroine, Le métabolisme de l'azote. Paris: Presses Universitaires de France 1933. (580 S.) 8°. Br.: 125 fr.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ludwig Kroeber, Neuere Drogenverfälschungen. Besprochen werden Fälschungen von Tausendgüldenkraut (Herba Centaurii), von "Sanikelwurzel" (Wurzel der Umbellifero Sanicula europaea) u. von Herba Saniculae. (Apoth. Ztg. 48. 669-70. 7/6. DEGNER. 1933. München.)

L. F. Gore, Tinctura Hyoscyami. Die Bilsenkrauttinktur der B. P. 1932 bewirkt als Bestandteil a l k a l. Mixturen ebenso wie die entsprechende Zubereitung der B. P. 1914 Ausscheidungen von Chlorophyll, doch sind diese gleichmäßiger als bei der B.-P.-1914-Zubereitung. Diese Ausscheidung wird vermindert u. verzögert, wenn die in Frage kommenden Salze (K-Citrat, K- u. NaHCO3) in der einen Hälfte des W. gel. werden u. die mit der anderen Hälfte des W. verd. Tinktur dieser Lsg. zugesetzt wird. (Pharmac. J. Pharmacist 130 ([4] 76). 483. 3/6. 1933. Brit. Drug Houses Ltd.) Degner.
 R. H. K. Foster und H. B. Van Dyke, Der Einfluß des Alterns auf die Wirksam-

keit von Digitalistinkturen. Die Befunde von Wokes (C. 1929. II. 910 u. C. 1931. I. 824), nach denen die Abnahme der Wirksamkeit von Digitalistinkturen am Frosch gemessen größer erscheint als an der Katze gemessen, wurden an Katze u. Frosch (Rana pipiens) bei Tinkturen bestätigt gefunden, die aus kanad. u. Minnesota-Digitalisblättern durch Extraktion mit fast sd. absol. A. im LANDSIEDL-App. oder mit k. absol. A. bereitet waren. Die Genauigkeit der Verss. am Frosch u. deren Beeinflussung durch den A.-Geh. wurde untersucht. Diese Beeinflussung steigt mit der Dauer der Aufbewahrung der Frösche, mit dem A.-Geh. u. der Vers.-Temp. u. darf nicht immer vernachlässigt werden. Die Wirksamkeit von h. bereiteten Digitalistinkturen war, am Frosch gemessen, nach 65 Wochen auf ca. 60%, die einer absol.-alkoh. Lsg. von Digitoxin schon nach 20 Wochen auf unter 50% gesunken. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 381-91. Mai 1933. Chicago, Univ.)

Leopold Fuchs, Der Verteilungsgrad des Quecksilbers in Unquentum Hydrargyri cincrcum und die mikroskopische Prüfung von Unguentum Hydrargyri album und flavum. Krit. Unters. folgender Verff. zur Herst. von Quecksilbersalbe vom Gesichtspunkte der feinen Hg-Verteilung ("Abtötung"): Vorschlag der österreich. Arzneibuchkommission, Verff. von Eschenbrenner (C. 1933. I. 2841), von Holdermann (C. 1929. II. 2579), von Broady u. Jordan (C. 1927. II. 461). Einfluß der Salbengrundlage auf die Hg-Verteilung. — In Hg-Präzipitatsalbe u. gelber HgO-Salbe ist die vorschriftswidrige Verarbeitung der trockenen Hg-Verbb. daran zu erkennen, daß u. Mk. zu Haufen geballte Teilchen u. auch die einzelnen fast schwarz statt hellbräunlich erscheinen (vgl. Golaz u. Freudweiler, C. 1932. II. 3439). (Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 271. 276-87. Mai 1933. Wien, Univ.)

C. Offerhaus und C.G. Baert, Anästhetica, besonders Cocain und Novocain, auch im Zusammenhang mit dem Schmuggelhandel. Histor. Rückblick, Unters.-Rkk. auf Anästhetica, Störungen dabei u. a. (Pharmac. Weekbl. 70. 506-16. 525-39. GROSZFELD. 1933.)

Pharmazeutische Werke "Norgine" A.-G. und Siegwart Hermann, Prag. Verfahren zur Darstellung organischer Bromderivate. 9,10-Ölsäure [Heptadecen-(8)-carbonsäure-(1)] oder von der Ölsäure verschiedene, in natürlichen Fettstoffen vorkommende ungesätt. Fettsäuren oder entsprechende Triglyceride werden durch Anlagerung von Br u. teilweise Abspaltung von HBr, z. B. mit alkoh. Kali, in Br-Derivv. übergeführt, u. dann in ihre Alkali-, Ammonium-, Ca- oder Sr-Salze umgewandelt. Die Prodd. finden therapeut. Verwendung. — 100 g gekühltes Olivenöl werden mit etwa 60 g Br langsam versetzt u. dann 320 ccm 20% ig. absol. alkoh. KOH zugegeben. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß u. Abdampfen wird mit H2SO4 versetzt, das Glycerinwasser abgehebert, mit NaOH erwärmt u. mit NaBr ausgesalzen. Man arbeitet zweckmäßig unter Luftabschluß. (Oe. P. 132 707 vom 10/5. 1930, ausg. 10/4. 1933.) DONAT.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, Herstellung von Glycidsäureabkömmlingen. Man läßt Amine, die wenigstens ein Rk.-fähiges H-Atom enthalten, unter Ausschluß von W. auf Glycidsäuren, ihre Ester oder Amide einwirken. Die Rk. erfolgt gemäß:

W. auf Glychdsauren, ihre Ester oder Amide einwirken. Die Rk. erlogt gemaß:

$$R > C \longrightarrow R - COY + NH < R \longrightarrow R > C \longrightarrow CR - COY$$
 $N = R \longrightarrow R$
 $R = H$, Alkyl, Aralkyl, Aryl,

 $R = H$, Alkyl, Aralkyl, Aryl,

Wendet man Verbb. mit 2 reaktionsfähigen Aminogruppen an, so kann Ringschluß in folgender Weise erfolgen:

$$\begin{array}{c}
R > C \longrightarrow CR \cdot COY + R \cdot NH \cdot R' \cdot NHR \longrightarrow R > C - C \cdot R - CO + HY \\
R = N - R' - NR
\end{array}$$

$$(R' = 2 \cdot \text{wertiger Rest wie Alkylen oder CO})$$

Erhitzt man z. B. β,β-Dimethylglycidsäureäthylester (I) mit Anilin in Xylol 5 Stdn. am Rückflußkühler, dest. das Lösungsm. ab u. dest. im Vakuum (Kp.11 171—175°), so erhält man den α-Oxy-β-anilidoisovaleriansäureäthylester, Krystalle aus Bzl., F. 70 bis 71°. Verwendet man statt I das entsprechende Amid (II), so erhält man ein Prod. vom F. 102°. — Mit Methylanilin wird der α-Oxy-β-methylanilidoisovaleriansäureäthylester erhalten, Öl. Kp., 172—174°. Die Rk. gelingt auch mit der freien Glycidsäure. — Aus II u. Phenetidin entsteht bei 5-std. Verschmelzen bei 130—150° α-Oxy-β-phenetidoisovaleriansäureamid, F. 105°, weiße Krystalle. — Weiter lassen sich erhalten: Prod. aus II u. I-Phenyl-2,3-dimethylamino-5-pyrazolon, F. 151°, aus II u. 2-Aminopyridin, F. 182—183°, — aus β,β-Dimethylglycidsäuredüthylamid, Kp.0,8 225 bis 228°, gelbes Öl, bildet ein Hydrochlorid vom F. 170—171°, — aus β-Phenyl-α-methylglycidsäureäthylester u. 33°/oig. alkoh. CH₃NH₂-Lsg. (14 Stdn., 100°), F. 98°, F. des Hydrochlorids 245°. — Aus I u. Phenylhydrazin (10 Stdn., 150—180°) entsteht I-Phenyl-3,3-dimethyl-4-oxy-3,4-dihydro-5-pyrazolon, F. 182—183°. II liefert bei mehrstd. Erhitzen mit Harnstoff auf 150—200° 4,4-Dimethyl-2,6-dioxo-5-oxyhexahydropyrimidin, F. 196—197°, mit ο-Phenylendiamin eine Verb. vom F. 205—206°. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. u. zum Teil therapeut. verwendbar. (E. P. 389 310 vom 13/5. 1932, Auszug veröff. 6/4. 1933. D. Prior. 23/5. 1931.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung haltbarer Salze von dialkylaminoarylphosphinigen Säuren durch Erhitzen der Salze im Vakuum während 2 Stdn. bis 4 Tagen auf 70—120°. Man kann so die Na- oder K-Salze, z. B. der 4-Dimethylamino-2-methylbenzol-1-phosphinigen Säure, der entsprechenden 4-Diäthylaminoverb., der 4-Dimethylaminobenzol-1-phosphinigen Säure u. der entsprechenden 2-Äthoxy- oder 2-Dimethyl- oder 2-Diäthylaminoverbb. lagerbeständig u. zur peroralen Verabreichung geeignet machen. Man erhitzt die Salze unter etwa 20 mm Vakuum. (E. P. 386 575 vom 23/7, 1932, Auszug veröff, 9/2, 1933. D. Prior, 24/7, 1931.) Altr.

Winthrop Chemical Co. Inc., New York, V. St. A., übert. von: Karl Streitwolf, Frankfurt a. M., Alfred Fehrle, Bad Soden a. Taunus, und Walter Herrmann, Frankfurt a. M., Herstellung von Crotonylaminobenzolarsinsäuren. 3-Amino-4-oxybenzol-1-arsinsäure wird in NaOH bei 0° mit Crotonylchlorid umgesetzt. Das durch Zugabe von HCl abgeschiedene Prod. ist in Alkalien II., weißes Pulver. Ebenso lassen sich umsetzen: 3-Amino-4-oxy-5-chlorbenzol-1-arsinsäure, p-Aminobenzolarsinsäure. Die Verbb. oder ihre Salze, wie des NH₃, der Alkalien, organ. Basen, wie Äthanolamin, finden therapeut. Verwendung. (A. P. 1903 645 vom 29/1. 1930, ausg. 11/4. 1933. D. Prior. 8/9. 1928.)

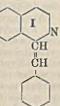
Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: Robert Meyer, Mannheim-Waldhof), Darstellung von 3,4,5-trisubstituierten 1,2,4-Triazolen, dad. gek., daß man 3,5-substituierte Furodiazole mit prim. aliphat., aromat. oder heterocycl. Aminen bei erhöhter Temp. umsetzt. Die Rk. erfolgt gemäß:

$$\underset{R \cdot C}{\overset{N}{ }} \underset{O}{\overset{N}{ }} \underset{C \cdot R}{\overset{N}{ }} + \underset{N \cdot R}{\overset{N}{ }} \underset{N \cdot R}{\overset{N}{ }} + \underset{i \cdot 0}{\overset{N}{ }}$$

Man erhitzt z. B. Dimethylfurodiazol (I) einige Stdn. mit 33%, ig. CH3NH2.Lsg. (alkoh.) auf 110°, wobei 3,4,5-Trimethyl-1,2,4-triazol entsteht, F. 94,5°, Krystalle aus W. — Aus I u. Anilin entsteht 3,5-Dimethyl-4-phenyltriazol, F. 235°, — aus I u. p-Phenetidin 3,5-Dimethyl-4-phenetyltriazol, F. 161,5°, — aus I u. 2-Butyloxy-4-aminopyridin (2 Stdn., 150°) das 3,5-Dimethyl-4-(butyloxy-2)-pyridyltriazol, F. 154,5°, — aus Methylphenylfurodiazol (II) u. alkoh. CH3NH2-Lsg. das 3,4-Dimethyl-5-phenyltriazol, F. 137°, — aus II u. Anilin das 3-Methyl-4,5-diphenyltriazol, F. 161°. — Die Verbb. sind Zwischenprodd. für Heilmittel. (D. R. P. 574 944 Kl. 12p vom 14/2. 1932, ausg. 21/4. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Nicodemus, Frankfurt a. M.-Höchst, und Otto Wulff, Hofheim a. Ts.), Darstellung von 3-Oxypiperidin, dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. nach Pat. 568 759 zwecks Darst. von 3-Oxypiperidin (I) 3-Oxypyridin (II) mittels hydrierend wirkender Kontaktstoffe in Ggw. oder Abwesenheit indifferenter Lösungsmm. bei erhöhtem Druck u. erhöhter Temp. mit H₂ behandelt. — Man hydriert z. B. II in W. mit Ni-Trägerstoffkontakt bei 100 Atm. u. 120°. Das I hat Kp-20 105—125°, dickes Öl, erstarrt zu Krystallen vom F. 56—63°, ist zerfließlich. Es ist Zwischenprod. für Heilmittel. (D. R. P. 571 227 Kl. 12p vom 4/11. 1931, ausg. 7/4. 1933. Zus. zu D. R. P. 568 759; C. 1933. I. 3597.) Alt.

C. H. Boehringer Sohn A.-G. (Erfinder: Georg Scheuing und Bruno Walach), Nieder-Ingelheim a. Rh., Darstellung von Isochinolinabkömmlingen, dad. gek., 1. daß Äther der 6,7-Dioxy-1-styrylisochinoline der allgemeinen Zus. 1 aus 1-Methylisochinolinen u. aromat. Aldehyden durch Kondensation oder aus den tautomeren Formen



von substituierten Phenyläthylzimtsäureamiden durch W.-Abspaltung u. gegebenenfalls Dehydrierung dargestellt werden, — 2. daß man i-Methyldihydroisochinoline an Stelle von 1-Methylisochinolinen mit aromat. Aldehyden kondensiert u. die erhaltenen Äther der 6,7-Dioxy-1-styrylhydroisochinoline in an sich bekannter Weise dehydriert. — Man verschmilzt 6,7-Dimethoxy-1-methylisochinolin (II) mit Methylvanillin (III) in Ggw. von Zolz (Temp. zuletzt 160—180°), wobei Dehydrohomopapaverin entsteht, F. 118°, das durch katalyt. Red. in saurer Lsg. in Homopapaverin, F. 147—148° übergeht. — Aus der 3,4-Dihydroverb.

von II u. III (120-130°) erhält man das Hydrochlorid des Dihydrodehydrohomopapaverins, F. 190° nach Trocknen, F. 78° nach Krystallisation aus A. - Aus II u. 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd in Ggw. von wenig Piperidin erhält man bei 180-220° das 6,7-Dimethoxy-1-(3',4',5'-trimethoxystyryl)-isochinolin, F. 149-150°, F. des Hydrochlorids 242 bis 2440 (Zers.). - Ferner lassen sich erhalten: die entsprechende 3',4'-Dioxymethylenverb., F. 152°, — 3'-Methoxy-4'-oxyverb., F. 215°, F. des Hydrochlorids 252—254° (Zers.), — 3'-Oxy-4'-methoxyverb., F. 202—203°, F. des Hydrochlorids 207—209° (Zers.). Aus 6,7-Dioxymethylen-1-methylisochinolin u. III wird 6,7-Dioxymethylen-1-(3',4'-dimethoxystyryl-)isochinolin erhalten, F. 2070. — Aus dem Oxim des 3,4-Dimethoxybenzal-3',4'-dimethoxybenzylacetons (F. 1750) erhält man in üblicher Weise den Benzolsulfonsäureester vom F. 101—102°, der bei kurzem Erhitzen in sd. Xylol das 6,7-Dimethoxy-1-(3',4'-dimethoxystyryl)-3,4-dihydroisochinolin (IV) liefert, F. des Hydrochlorids 1900 (Zers.). Lagert man katalyt. 1 Mol. H2 an, so entsteht Dihydrohomopapaverin, F. 98°; dehydriert man in Ggw. von Naphthalin als H-Acceptor bei 190-220° mit Ni, so entsteht aus der Dihydrostyrylisochinolinverb. die entsprechende Styrylisochinolinverb. — 6,7-Dimethoxy-1-(3',4'-dimethoxystyryl-)isochinolin tritt als Hydrochlorid in 2 Formen auf (cis u. trans); das rotgelbe Il. Hydrochlorid (F. 190°) der gelblichen Base (F. 1470) geht im Licht in eine helligelbewl. Form (F. 2400, F. der farblosen Base 2229) über. Beide geben beim Hydrieren das gleiche Homopapaverin = 6,7-Dimethoxy-1-(3,'4'-dimethoxyphenyläthyl)-isochinolin, F. 147—148°. IV läßt sich auch aus 3,4-Dimethoxyzimtsäure-3',4'-dimethoxyphenyläthylamid durch Einw. von P_2O_5 in h. Xylol herstellen, worauf das Prod. dehydriert wird. - Aus 6,7-Dimethoxy-1-methylisochinolin, CoH5CHO u. Eg.-Anhydrid (20 Stdn. kochen) wird 6,7-Dimethoxy-1-styrylisochinolin erhalten, F. 168-169°. - Die Verbb. sind weniger giftig u. wirksamer als Papaverin. (D. R. P. 576 532 Kl. 12p vom 28/11. 1930, ausg. 17/5. 1933.) ALTP.

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: Walter Schoeller, Berlin-Charlottenburg, und Hans Goebel, Berlin-Reinickendorf), Darstellung von Massen für die Bereitung lange Zeit klar bleibender Thyroxinlösungen, dad. gek., daß man dem Thyroxin (I) oder seinen Salzen hydrotrope Stoffe beimengt, gegebenenfalls unter Beifügen von Mischungen, die mit W. unter CO₂-Entw. reagieren. — Man mischt z. B. 100 mg I (als Mono- oder Di-Na-Salz) + 30 g benzolsulfonsaures Na oder + 30 g Urethan (II) oder + 18 g II + 1 g Na₂CO₃ (W.-frei) + 1 g Weinsäure oder + 20 g Na-Salicylat; die Mischungen reichen für je 100 Tabletten. — Man mischt 9 g I + 9 g NaOH + 450 g NaCl + 450 g Harnstoff zu Tabletten je 0,3 g. — Die hieraus erhaltenen Lsgg. bleiben auch in kalkhaltigem W. klar. (D. R. P. 575 970 Kl. 30h vom 9/12. 1930, ausg. 5/5. 1933.)

Marcel Schoen, Frankreich, Aufarbeiten von Drüsen und tierischen Geweben zwecks Konservierung. Die Ausgangsstoffe werden in einer Mühle zerquetscht u. mit einem etwa 85° heißem Luftstrom, der während des Mahlens eingeblasen werden kann, getrocknet. Man kann auch im Vakuum arbeiten. Die Prodd., z. B. aus *Pankreas* erhaltene, können leicht auf etwa 93°/₀ Trockengell. gebracht werden, sind haltbar u. enthalten ihre Enzyme oder Vitamine in voller Wirksamkeit. (F. P. 742 093 vom 27/11. 1931, ausg. 27/2. 1933.)

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin (Erfinder: Walter Schoeller, Erwin Schwenk, Berlin-Charlottenburg, und Max Gehrke, Birkenwerder b. Berlin), Darstellung von Derivaten des männlichen Sexualhormons, dad. gek., daß man das männliche Sexualhormon (I) mit acylierenden Mitteln behandelt. — Die Acylierung kann durch Einw. von Stearoylchlorid auf die äth. Lsg. des I u. Zugabe von NaOH in kleinen Anteilen erfolgen. Nach Vertreiben des Ä. wird mit PAc. das Stearoylderiv. des I erhalten. Ebenso kann man mit C_6H_5COCl benzoylieren oder auch das I in Eg.-Anhydrid kochen; im letzteren Fall erhält man ein Acetylderiv. vom Kp.0,01 80—140°. (D. R. P. 576 967 Kl. 12p vom 10/7. 1930, ausg. 19/5. 1933. A. P. 1907 591 vom 10/12. 1931, ausg. 9/5. 1933. D. Prior. 9/7. 1930.)

Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin, Gewinnung des männlichen Keimdrüsenhormons in reiner Form dad. gek., daß man Öle, die das männliche Keimdrüsenhormon (I) enthalten, mit Ketonreagenzien kondensiert, aus den durch Umkrystallisieren gereinigten Kondensationsprodd. das I wieder abspaltet u. durch fraktionierte Krystallisation oder fraktionierte Hochvakuumdest, in an sich bekannter Weise weiter reinigt. — Z. B. wird ein I enthaltendes Öl mit $NH_2OH \cdot HCl$ u. Na-Acetat (wasserfrei) in absol. A. gel., das NaCl abfiltriert, die Lsg. einige Stdn. gekocht, eingeengt u. das Oxim mit W. gefällt; Krystalle aus 96% je A., F. 215—221%. Durch Kochen mit verd. Säure erhält man das I, Kp.0,0001 70—80%, Blättchen vom F. 178%. — Die Rk. gelingt auch mit Hydrazin, Diphenylhydrazin, Thiosemicarbazid. (D. R. P. 576713 Kl. 12p vom 24/10. 1931, ausg. 15/5. 1933.)

Emil Karl Frey, Düsseldorf, und Heinrich Kraut, Dortmund, Gewinnung eines Inaktivators eines Blutkreislaufhormons, dad. gek.. daß man 1. den Inaktivator aus Lymph- oder Ohrspeicheldrüsen von Rindern, Schafen oder Ziegen oder aus anderen Organen bzw. Körperfil., die diese Stoffe enthalten, mit Hilfe der für die Gewinnung wasserl., in organ. Lösungsmm. unl. Organstoffe an sich bekannten Methoden abscheidet, - 2. den Inaktivator aus den aus Lymph- oder Ohrspeicheldrüsen von Rindern, gegebenenfalls nach vorheriger Trocknung dieser Organe gewonnenen wss. Extrakten mit M. mischbaren organ. Lösemitteln ausfällt, den Nd. abscheidet u. gegebenenfalls trocknet, — 3. den Inaktivator aus seinen wss. Extrakten an Adsorbentien adsorbiert oder durch Schwermetallsalze ausfällt u. aus den erhaltenen Ndd. in an sich üblicher Weise herauslöst, — 4. aus dem den Inaktivator enthaltenden wss. Auszug vor der Ausfällung oder Adsorption des Inaktivators unwirksame Ballaststoffe, z. B. durch fraktionierte Fällung oder durch Hitzekoagulation abscheidet. - Man digeriert z. B. frische Rinderlymphdrüsen mit Aceton 2 Stdn., saugt ab, behandelt nochmals mit Accton u. 2 mal mit A. Ausbeute aus 200 g etwa 40 g Trockenprod. Dieses wird mit ¹/₅₀-n. CH₃COOH extrahiert u. die filtrierte Lsg. mit A. gefällt. Der Nd. ist der wirksame Stoff; 6-50 y der M. sind imstande, die Wrkg. einer Einheit des Kallikreins auf den Blutkreislauf aufzuheben. - Man kann aus dem Extrakt mit Uranylacetat den wirksamen Stoff fällen oder den Stoff mit kolloidalem Al(OH)3 aufnehmen u. die Ndd. mit Diammonphosphatlsg. extrahieren. - Ebenso kann man Rindermilz, Leber, Rückenmark verarbeiten. (D. R. P. 576 446 Kl. 12p vom 22/7. 1930, ausg. 11/5. 1933.) ALTPETER.

G. Analyse. Laboratorium.

G. Gollnow, Praktische Neuheiten für das Laboratorium. Beschreibung einiger neuer App. der Firma Leitz-Bergmann, Berlin NW. 6, Luisenstr. 45: Bürette u. Mikrobürette mit Scheidewand, Mikrofilter, Pipettierball, Universalschüttelapp., Fettstiftfüllhalter. (Chemiker-Ztg. 57. 163—64. 1/3. 1933. Charlottenburg.) R. K. MÜLLER.

stiftfüllhalter. (Chemiker-Ztg. 57. 163—64. 1/3. 1933. Charlottenburg.) R. K. MÜLLER. Charles Wirth, Vorrichtung zur Lockerung festsitzender Glasstopfen auf Reagensflaschen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 217. 15/5. 1933. Riverside, Ill., Universal Oil Products Co.) ECKSTEIN.

M. Malmy, Eine neue Mikrobürette. An den schräg abgeschnittenen Bürettenauslauf ist eine Glasspitze angeschmolzen, die unten 0,3 mm Durchmesser hat. Man erreicht so, daß kleinste Tropfen (150 je ccm) abnehmbar sind, die Bohrung des Hahns nicht verstopft wird, da sie ziemlich weit gehalten sein kann u. die Bürette wie jede andere gefüllt werden kann. Die Glasspitze wird durch einen Schutztrichter vor dem Abbrechen bewahrt. Abbildung im Original. (J. Pharmac. Chim. [8] 17 (125). 469—74. 16/5. 1933.) ERLBACH.

J. B. Ramsey, Verbesserter Quecksilberthermoregulator in U-Form. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 218—19. 15/5. 1933. Los Angeles, Calif., Univ.) ECKSTEIN.

Paul Woog, Jean Givaudon und Fernand Dayan, Kryostat für tiefe und sehr tiefe Temperaturen. Um tiefe Tempp, bis herab zu ca. —60° auf ½10° konstant zu halten, verwenden Vff. ein in einem doppelwandigen Gefäß befindliches Gemisch von Accton u. fester CO2, das von einem auf- u. abgehenden Rührer ständig durchmischt wird; bei Temp.-Erhöhung wird mittels eines durch Hebeldruck betätigten Dreiweghahnes (Verb. mit Mariottescher Flasche oder Luft) ein bestimmtes Vol. Aceton aus dem Gefäß abgezogen u. in einer ebenfalls in Aceton + CO2 befindlichen Cu-Schlange gekühlt, um dann wieder zurückzufließen. Der App, läßt sich auch als Thermostat für höhere Temp. verwenden, wenn die Schlange mit Eiswasser (für Tempp. von 0 bis ca. 6°) oder w. W. (für Tempp. von 6—30°) umgeben wird. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 240—43. März 1933.)

L. Gay und J. Soulié, Ebulliometer mit Dampfentnahme zur Bestimmung der Tauund Siedepunkte von Gemischen flüchtiger Flüssigkeiten. Der App. wird abgebildet: die Fl. sd., durch einen elektr. Manschettenheizer erwärmt, in einem Vakuummantelgefäß nit Thermometer u. Vorr. zur Entnahme von Proben des Dampfes u. der Fl., nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hat. (C. R. hebd. Scances Acad. Sci. 196. 776—77. 13/3. 1933.)

H. Ebert, Fortschritte der Vakuumtechnik. VI. (V. vgl. C. 1932. II. 2080.) Neueste Entw. der Vakuumpumpen, Vakuummeter, vakuumteehn. Hilfsapp., Vakuumanlagen, Vakuumdest. u. -fraktionierung u. der Unterss. über Vorgänge u. Entladungserscheinungen im Vakuum. (Glas u. Apparat 14. 81—83. 89—91. 1933. Charlottenburg.)

G. W. Thiessen und J. E. Wertz, Vorrichtung zur Speisung eines Gebläsebrenners mit Luft. (Ind. Engng. Chom., Analyt. Edit. 5. 201. 15/5. 1933. Monmouth, Ill., Coll.)

ECKSTEIN.

C. M. Mc Cay, Ein kontinuierlich arbeitender Extraktionsapparat von hohem Fassungsvermögen. Beschreibung u. Abbildung eines bis 50 kg fassenden Extraktionsapp., der sich besonders für biochem. Arbeiten bewährt hat. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 213. 15/5. 1933. Ithaca, N. Y., Cornell Univ.)

Eckstein.

E. C. Wagner und J. K. Simons, Ein verbesserter Fraktionieraufsatz. Beschreibung u. Abbildung eines ganz aus Glas bestehenden Fraktionieraufsatzes, der sehwer zerbrechlich, handlich, klein u. mit Normalschliffen ausgestattet ist. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 183—84. 15/5. 1933. Philadelphia, Pa., Univ.)

Paul E. Weston, Mikrofraktionierkolonne für niedrigsiedende Flüssigkeiten. Au der in C. 1928. I. 3094 beschriebenen Apparatur werden kleine Abänderungen vorgenommen, die bessere Temp.-Ablesung gestatten u. Verluste durch Verflüchtigung vermeiden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 179—80. 15/5. 1933. Lafayette, Ind., Purdue Univ.)

F. Mach und R. Herrmann, Die Wirksamkeit der genormten und einiger neuerer Rückflußkühler. II. (I. vgl. C. 1931. I. 3263.) Nach der früher beschriebenen Mothode werden einige weitere Kühlertypen geprüft. Gute Wirksamkeit als Rückflußkühler zeigen die genormten Liebig- bzw. Weigelkühler, Schlangenkühler, Städelerkühler, Muschelkühler u. doppelte Dümrothkühler. Schlechte Ergebnisse werden erhalten mit an sich nicht für Rückfluß bestimmten Kühlern: große u. kleine Kupferkühler von Schott & Gen. u. Fehmelkühler; die Ursachen dieser Fehlergebnisse werden eingehend diskutiert. Vff. geben eine Zusammenstellung sämtlicher untersuchter wirksamer Kühler nach der Wrkg. geordnet. Gegenüber Hagen (C. 1933. I. 266) wird auf Grund besonderer Verss, die Überlegenheit des Kugelkühlers gegenüber dem Schraubenkühler betont. Nach Erwiderung auf die Kritik von Friedrichs (C. 1931. II. 597) werden zusammenfassend die an einen guten Rückflußkühler zu stellenden Anforderungen dargelegt. (Chem. Fabrik 6. 199—201. 211—13. 17/5. 1933. Augustenberg, Baden, Landw. Vers.-Anstalt.)

R. N. Traxler, L. A. H. Baum und C. U. Pittman, Experimentelle Bestimmung des Porenvolumens gepreßter Mineralpulver. Einwirkung der Korngröße, der Kornform und der Kornstruktur. Zur Unters. gelangten gemahlener Kalkstein, Marmor, SiO₂ verschiedener Herkunft, Schiefer u. a. von Korngrößen bis zu 75 μ. Nach Teilung in 6 verschiedene

Fraktionen wurde die D. jeder Fraktion festgestellt. Das Porenvol. ist nach Zusammenpressen: 100 — 100 (D. des Körpers)/(D. des Mehls). Ferner wird es nach BARTELL u. Hershberger (C. 1931. I. 2030) u. nach der Brikettiermethode ermittelt (Norton u. Hodgdon, C. 1932. I. 3100). Die Methoden geben unter sich bei den einzelnen Fraktionen der Korngrößen recht unterschiedliche Werte. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 165—68. 15/5. 1933. Maurer, N. J., The Barber Asphalt Co.) Eckstein. V. Cerchez und C. Panaitescu, Über die Bestimmung des Krystallwassers. Vff.

V. Cerchez und C. Panaitescu, Über die Bestimmung des Krystallwassers. Vff. verwenden für die Krystallwasserbest. einen W.-Best.-App. nach Marcusson mit kleinerem graduiertem Rohr. Als Siedefl. wird Bzl. oder Xylol benutzt. Bei der Entwässerung von Oxalsäure mit Xylol tritt leicht Zers. ein, weshalb in diesem Falle Bzl. vorzuziehen ist, bei der Entwässerung von Glaubersalz kann man Bzl. oder Xylol anwenden. Das Verf. eignet sich — zweckmäßig in Kolben mit absteigendem Kühler ausgeführt — auch zur Darst. der wasserfreien Verbb. (Bull. Soc. chim. France [4] 53. 243—48. März 1933. Bukarest, Techn. Hochsch., Lab. f. organ. Chemie.) R. K. MÜLLER.

M. W. Tschapek, Zur Bestimmungsmethodik des spezifischen Gewichtes der hydrophilen und hydrophoben Pulver. Wegen der Volumenkontraktion, die stark adsorbierbare Fll. an Pulvern erleiden, sollte man als Füllfill. für Pyknometer bei Dichtebestst. von Pulvern nur wenig adsorbierbare Fll. verwenden, also bei hydrophilen Pulvern nichtpolare Fll., bei hydrophoben W. (Kolloid-Z. 63. 34—36. April 1933, Moskau.) Roc.

Friedrich Voges, Die Entwicklung der chemischen Röntgenspektralanalyse seit 1927. (Vgl. GÜNTHER, C. 1928. I. 229.) Neue Ergebnisse nach der Emissions- u. Absorptionsmethode. (Angew. Chem. 46. 323—25. 3/6. 1933. Göttingen, Physikal. Inst.) R. K. Mü.

S. Škramovský, Salicylsäure als Urtitersubstanz für die Acidimetrie. Salicylsäure ist genügend rein erhältlich u. haltbar, um als Urtitersubstanz dienen zu können, u. läßt sich nach Lösen in wenig A. zur Einstellung von 1/1- u. 1/10-n. Lauge mit Phenolphthalein als Indicator verwenden. (Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 5. 143—47. April 1933. Prag, Karls-Univ., Pharmazeut.-chem. Inst.)

Elemente und anorganische Verbindungen.

E. P. Clark, Mikroanalytische Methoden. Allgemeines über die Vorzüge der Mikroanalyse. Beschreibung der Arbeitsvorschriften zur Mikroelementaranalyse nach PREGL u. Mitarbeitern. (J. Ass. off. agrie. Chemists 16. 255—60. 15/5. 1933. U. S. Department of Agriculture.)

D. Raquet und P. Pinte, Volumetrische Bestimmung des Jods in Gegenwart von Alkalibicarbonaten, -boraten oder -acetaten. (Vgl. BOUGAULT, C. 1917. II. 489.) Die beschriebenen Verss. ergaben, daß bei Titration von J mit Na₂S₂O₃ in Ggw. von Alkali-HCO₃ das Ergebnis durch das Alter der HCO₃'-J-Mischung, deren HCO₃'-Geh. u. die Titriergeschwindigkeit beeinflußt wird, daß dagegen die Titration mit As₂O₃-Lsg. unbeeinflußte, genaue Werte gibt, wenn auf CO₃''-Freiheit u. HCO₃'-Überschuß geachtet wird. Wird HCO₃' durch Borat ersetzt, so gilt für die Titration mit Na₂S₂O₃ das gleiche; in diesem Falle wird aber auch die Titration mit As₂O₃, u. zwar durch die Temp., beeinflußt. Bei Ggw. von Alkaliacetat gibt die Titration sowohl mit Na₂S₂O₃ als auch mit As₂O₃ theoret. Werte. In den beiden ersten Fällen kann eine einwandfreie Titration auch mit Na₂S₂O₃ na e h A n s ä u e r n erfolgen. (J. Pharmac. Chim. [8] 17. 508—14. 1/6. 1933.)

P. Grigorjeff und E. Nastaskina, Bestimmung des Nitratstickstoffs. In Abänderung der Methode von Pelouze-Fresenius empfehlen Vff. als Red. Mittel reines Mohrsches Salz; die Red. erfolgt in salzsaurer oder schwefelsaurer Lsg. schnell u. vollständig. H₂SO₄ ist der HCl vorzuziehen. Die Titration wird wie üblich mit 0,1-n. KMnO₄-Lsg. ausgeführt. Bei Ggw. von Chloriden ist vor der Titration MnSO₄-Lsg. hinzuzusetzen. (Z. analyt. Chem. 93. 105—09. 18/5. 1933.)

W. L. Hill, H. L. Marshall und K. D. Jacob, Vorkommen und Bestimmung von Schwefel, organischen Bestandteilen, Stickstoff und Wasser in Phosphaterzen. Der Gesamt-S wird durch Schmelzen der Probe mit Na₂CO₃ + KNO₃ bestimmt. Der säurelösliche Sulfid-S wird mit HCl als H₂S in N₂-Atmosphäre in anumoniakal. CdCl₂-Lsg. aufgefangen u. jodometr. ermittelt. Der säurelösliche Sulfat-S wird wie üblich mit BaCl₂-Lsg. ausgefällt. Im Rückstand wird der säureunl. Sulfid-S durch Behandeln mit HNO₃, HCl u. Br aufgeschlossen u. als BaSO₄ bestimmt. Der hierbei anfallende Rückstand wird zur Best. des unl. Sulfat-S mit KNO₃ oder nach vorsichtigem Glühen mit MgO + Na₂CO₃ nach Eschka aufgeschlossen. Die Best. des organ. gebundenen C erfolgt durch Verbrennung im Quarzrohr bei 800° (in pyrithaltigen Erzen unter Zusatz

von PbCrO₄ + PbO bei 600°). Die colorimetr. Best. der organ. Bestandteile erfolgt nach Aufschluß mit konz. $\rm H_2SO_4$ u. Vergleichen der rötlichen Färbung mit der einer geglühten Erzprobe, der 0,20, 0,40 usw. $\rm ^{0}/_{0}$ Zucker zugesetzt war. Bei der W.-Best. durch direktes Glühen muß auf die flüchtigen S- u. C-Verbb. Rücksicht genommen werden. Ausführliche Auslassung über die Verteilung dieser Bestandteile auf die Vorkk. der bekanntesten amerikan. u. nordafrikan. Phosphaterzlager. (J. Ass. off. agric. Chemists 16. 260—76. 15/5. 1933. Washington, D. C., Bureau of Chemistry and Soils.)

F. Garelli und B. Carli, Bestimmung des Arsens in organischen Verbindungen mittels der calorimetrischen Bombe. (Ann. Chim. applicata 23. 129—32. März 1933. Turin, K. Ingenieur-Schule, Lab. f. organ. Chemic. — С. 1933. I. 3222.) W. A. ROTH.

F. Garelli und B. Carli, Über die Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen mittels der calorimetrischen Bombe. (Ann. Chim. applicata 23. 124—28. März 1933. Turin, K. Ingenieur-Schule, Lab. f. organ. Chemie. — C. 1933. I. 3222.) W. A. Ro.

R. Bossuet, Nachweis von Alkalimetallen in Mineralien. Nach einer früher (C. 1933. I. 2435) beschriebenen spektrograph. Methode werden die in 29 Mineralienproben enthaltenen Alkalien nachgewiesen. Vf. zeigt, daß in Orthosen u. Mikroklinen Rb u. Li vorkommt. Mineralien, in denen K konstitutionell gebunden ist, enthalten auch seltene Alkalimetalle; Rb ist häufiger als Cs; in Pollucit wird K nur in Spuren gefunden. In Mineralien, die Li, Na u. Ca konstitutionell gebunden enthalten, kommt K nicht oder höchstens in ganz geringer Menge vor. Die seltenen Alkalimetalle finden sich in K-Feldspäten u. Glimmern, aber nicht in sekundär gebildeten Mineralien, wie Zeolithen oder Na- u. Ca-Na-Silicaten. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1381—83. 8/5. 1933.)

J. E. Schueler und R. P. Thomas, Die Kaliumbestimmung mit Natriumkobaltinitrit. Vff. führen die Fällung des K aus schwach essigsaurer, 25% A. enthaltender Lsg. bei Tempp. nicht über 6% aus. 25 ccm der Lsg. werden mit NaOH schwach alkal. gemacht, mit 5 Tropfen Eg. angesäuert, mit 10 ccm A. versetzt u. das K bei 5—6% mit 5 ccm ebenfalls gekühlter Na-Kobaltinitritlsg. (30 g/100 ccm W.) gefällt. Über Nacht bei derselben Temp. stehen lassen, filtrieren, 20-mal mit gekühlter Waschfl. (mit Dikaliumnatriumkobaltinitrit gesätt. W.) auswaschen, den Nd. in das Becherglas zurückbringen, in 150 ccm h. W. lösen u. sofort unter Zusatz von 5 ccm HNO3 mit KMnO4 titrieren, bis die Rosafärbung etwa 1 Min. bestehen bleibt. 1 ccm KMnO4-Lsg. = 0,5672 mg K. Ammonsalze u. organ. Verbb. stören. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 163—65. 15/5. 1933. Maryland, Univ.)

Rudolf Lang und Gottfried Mück. Jodometrische Bestimmung des Natriums als Natriumzinkuranylacetat. Vff. fällen das Na nach Kolthoff (C. 1929. II. 609) als NaZn(UO₂)₃(C₂H₃O₂)₄·6 H₂O, lösen es nach der Wägung in W., versetzen mit 5 g (NH₄)₂·SO₄, etwas H₂SO₄, 2 g KJ u. Stärkelsg. u. titrieren unter allmäblicher Zugabe von K₃Fe(CN)₈-Lsg. mit 0,02-n. Na₂S₂O₃-Lsg., die gegen eine 0,03-m. ZnSO₄-Lsg. eingestellt war. Nach Barber u. Kolthoff (C. 1928. II. 589) beeinträchtigen Sr u. größere Mengen K die Ergebnisse der Methode. Vff. zeigen, daß die Ggw. bis zu 20 mg Sr oder K unschädlich ist. Höhere Sr- oder K-Mengen stören, doch fallen die Werte der jodometr. Methode noch bedeutend günstiger aus als die der gravimetr. (Z. analyt. Chem. 93. 100—02. 18/5. 1933. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.)

V. W. Meloche, L. E. Clifcorn und W. B. Griem, Die Bestimmung des Calciums in anorganischen Salzgemischen. Die quantitative Abscheidung des Ca als Oxalat in Ggw. von PO₄", Fe, Mg u. Al erfolgt aus Lsgg, mit einem p_H-Werte von 2,0. Man filtriert durch einen Goocu-Tiegel, als Waschfl. dient 1% of p_H-Lsg. Bei Anwesenheit von viel Mg muß die Filtration so bald als möglich nach der Fällung erfolgen, um Mitfallen von Mg-Oxalat zu verhindern. Das Verf. wird zur Unters. mineral. Nahrungsmittel angewandt. (J. Ass. off. agric. Chemists 16. 240—45. 15/5. 1933. Wisconsin, Univ.)

N. A. Ziegler, Die Reduktion der Oxyde beim Heißextraktionsverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff. Vf. untersuchte die Reduzierbarkeit von FeO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ bei der Behandlung im Graphittiegel unter Vakuum. Die Oxyde wurden in entgasten, O₂-freien Kapseln aus hochgekohltem Eisen eingesetzt. FeO wurde in kürzester Zeit bei niedrigsten Tempp. reduziert, SiO₂ konnte bei 1600° während 50 Min. nur zu 66,5°/₀ zersetzt werden, erst bei inniger Mischung mit Graphit konnte eine Ausbeute von 96,6°/₀ innerhalb 10 Min. erhalten werden. Ein fast gleiches Ergebnis zeigte TiO₂. Bei Al₂O₃ konnte bei Verwendung kleinster Einwaagen u. großen Graphit-

überschusses eine Ausbeute von $91,5^{\circ}/_{\circ}$ erzielt werden. (Min. and Metallurgy 14. 260. Juni 1933.)

C. Montelucci und M. Gambioli, Der Nachweis von Molybdän im Stahl. Vff. besprechen die Verff. zum Nachweis von Mo im Stahl. Nach Darst. der bisher im Schrifttum bekannt gewordenen Rkk. wird im besonderen der Nachweis als Molybdänblau beschrieben, dieser ist jedoch verhältnismäßig unempfindlich u. wird durch Anwesenheit von Cr gestört. Empfindlicher u. für Stahl geeigneter ist der Nachweis von Mo durch Phenylhydrazin. (Metallurgia ital. 25. 12—16. Jan. 1933.)

Wolfgang Boehm, Zur Frage der Bleibestimmung in gemischten Lötzinn- und Weißmetallrückständen. Beschreibung von 3 Methoden zur Best. von Pb in Lötzinn- u.
Weißmetallrückständen. Neben der eingehenden Behandlung zweier Aufschlußmethoden
ist eine Schnellmethode beschrieben, die auf der Verflüchtigung von Sn u. Sb durch
Br-HBr beruht, die mit dem Schmelzaufschlußverfahren gut übereinstimmende Werte
ergibt. (Metall u. Etz 30. 47—48. 1/2. 1933.)

W. Bernard King und F. E. Brown, Der Bettendorffsche Arsennachweis und seine Anwendung zur Quecksilberbestimmung. Fügt man zu der As-Lsg. vor der Behandlung mit SnCl₂ etwas HgCl₃ — in Konz. von 0,00001-m. — hinzu, so erscheint die Färbung wesentlich schneller, die Rk. ist bedeutend empfindlicher u. erlaubt die Ausführung in geringerer HCl-Konz. In dieser geringen HgCl₂-Konz. trit SnCl₂ keine Trübung mehr auf. Da die Bldg. des koll. As abhängig ist von dem Geh. an HgCl₂, können unbekannte Gehh. an HgCl₂ bis zu 0,00000002-m. colorimetr. nachgewiesen werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 168—71. 15/5. 1933. Ames, Iowa, State College.)

Organische Substanzen.

- J. R. Bailey, Vorrichtung zur Einführung von Flüssigkeiten in das Verbrennungsrohr zur C- und H-Bestimmung. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 171. 15/5. 1933. Austin, Univ. of Texas.)
- G. Komppa und W. Rohrmann, Ein Halbmikroapparat. zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von Orthner und Reichel. Bei dem von Orthner u. Reichel. (Organ.-chem. Praktikum, 1929) beschriebenen App. verwenden Vff. zur Einhaltung der erforderlichen Tempp. elektr. Heizkörper. Der so modifizierte App. u. die Ausführung der Analyse werden beschrieben. (Chem. Fabrik 6. 201—02. 10/5. 1933. Helsingfors, T. H., Chem. Lab.)

 R. K. Müller.
- J. Lindner, Über Bleisuperoxyd. Bemerkungen zur Abhandlung "Ein Halbmikroapparat zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach der Methode von Orthner und Reichel" von G. Komppa und W. Rohrmann. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berichtigt die Wiedergabe seiner Ergebnisse (C. 1926. II. 3102). Das Auftreten von Analysenfehlern ist vom N-Geh. der untersuehten Substanz unabhängig. Als Fehlerquellen kommen in Frage die stärkere Adsorption von CO₂ an trockenem PbO₂ u. die Einw. von NO auf PbO₂, deren Prodd. eine CO₂-Bindung als PbCO₃ ermöglichen. Im Halbmikroverf. sind merkbare C-Abgänge durch Adsorption normalerweise nicht zu erwarten. Jedoch beeinflußt PbO₂ die H-Werte ungünstig (vgl. C. 1932. II. 3922). (Chem. Fabrik 6. 277. 21/6. 1933. Innsbruck, Univ., Pharm.-chem. Lab.)
- Walter A. Cook und Kathryn Hartkoff Cook, Bestimmung der Halogene in kernhalogenierten organischen Verbindungen. Vff. schlagen eine Reihe von Verbesserungen der von Drogin u. Rosanoff (C. 1916. I. 1041) angegebenen Methode vor. 1. Die Einwaage soll so gewählt werden, daß der Halogengeh. etwa 30—35 ccm 0,1-n. AgNO₃-Lsg, äquivalent ist. 2. Ein Blindvers. ist unbedingt erforderlich. 3. Halogenierte Nitroverbb. erfordern einen wesentlich höheren Überschuß an metall. Na u. absol. A. 4. Für leicht flüchtige Substanzen ist die Methode nicht geeignet. 5. In A. schwer I. Stoffe müssen äußerst fein zerkleinert, mit mehr Na u. A. behandelt u. nach der Zugabe des letzten Anteils Na noch 2 Stdn. erhitzt werden. 6. In allen Analysen ist Filtration des gebildeten Ag-Halogenids notwendig. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 186—88. 15/5. 1933. Akron, Ohio, Univ.)

Francis Earl Ray, Die Verwendung von Nickelröhren bei der organischen Elementaranalyse. N₂-reiche Substanzen lassen sich vorzüglich in Rohren aus Rein-Ni verbrennen. Um die Bldg. von Stickoxyden zu vermeiden, vermischt Vf. die Probe im Porzellanschiffehen mit reinstem Cu-Pulver. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 220. 15/5. 1933. Cincinnati, Ohio, Univ.)

Kohn-Abrest, Untersuchungen über Tetrachlorkohlenstoff. Ein CCl4-Geh. der

Luft von mehr als 100 mg/l wirkt bei dauerndem Aufenthalt des Menschen darin tödlich, 10 mg/l sind bereits schädlich u. verursachen Nephritis, Pneumonie oder Ikterus. Zur Best. geringer CCl₄-Mengen in der Atmungsluft empfiehlt Vf. die Zers. des CCl₄ im Quarzrohr bei 1000—1100° in Ggw. feuchter Luft. Die Zers. erfolgt dabei unter Bldg. von CO₂ u. HCl. COCl₂ entsteht nur in geringsten Spuren. Auch techn., fl. CCl₄ kann auf diese Weise bestimmt werden. Zur toxikolog. Unters. tier. Organe werden diese im Kolben über dem W.-Bad auf 90° erhitzt. Ein gereinigter Luftstrom (10 l/Std.) durchfließt die M. u. wird im Quarzrohr auf 1000° erhitzt, wobei die Zers. eintritt. Die entstandene HCl wird in der Vorlage in AgNO₃-Lsg. aufgefangen u. als AgCl bestimmt. Im Falle der Abwesenheit von HCl bzw. AgCl ist die Abwesenheit von CCl₄ in den Organen einwandfrei festgestellt, doch kann der positive Ausfall der Unterss. auch auf Anwesenheit anderer chlorierter KW-stoffe zurückzuführen sein. (Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 15. 199—207. 15/5. 1933. Paris, Commission d'Hygiène Industrielle au Ministère de Travail.)

Avery A. Morton und Lawson V. Peakes jr., Ein Mikronachweis für Triaryl-carbinol. Das Verf. beruht auf der Überführung des Carbinols durch Acetylchlorid in das Chlorid u. Red. des Chlorids mit reinstem Ag-Schwamm zu dem freien Radikal, das an seiner Färbung in trockenem Bzl. erkannt wird. Arbeitsvorschrift: 1 mg des Carbinols wird in einem Capillarröhrehen von 1—2 mm Durchmesser mit Acetylchlorid gut vermischt. Nach kurzer Zeit wird das Acetylchlorid durch einen trockenen Luftstrom verflüchtigt, die entstandenen Krystalle mit etwas trockenem PAe. gewaschen, die Krystalle zentrifugiert u. der PAe. mit einer Mikropipette entfernt. Darauf übersehichtet man die Krystalle mit etwas Ag-Schwamm u. trockenem Bzl. u. schüttelt gut durch. Nach Zentrifugieren des Ag erscheint die überstehende Fl. bei Anwesenheit des freien Radikals gelblich gefärbt. Die Färbung verschwindet unter dem Einfluß des Luft-O₂ sehr bald. Negativ verlief die Rk. bei Triphenylmethylperoxyd, Benzophenon u. Triphenylmethan. Zn gibt weniger deutliche Rk. als Ag, Hg ist nicht anwendbar. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 185. 15/5. 1933. Cambridge, Mass. Inst. of Technology.)

G. L. Marsh und M. A. Joslyn, Die Bestimmung reduzierender Zucker. Anwendung des jodometrischen Kupferverfahrens von Shaffer und Hartmann. Vff. untersuchen den Einfluß der Art des Erhitzens auf die Red. von Fehlingscher Lsg. durch Zucker, speziell den Effekt des Überhitzens u. der Kochdauer. Kocht man die Lsg. 2 Min. im offenenen Erlenmeyer, so erhält man bei der Ausrechnung mittels der Tabellen von Munson u. Walker zuverlässige Werte. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 4. 368—71. 15/10. 1932. Berkeley, Univ.)

368-71. 15/10. 1932. Berkeley, Univ.)

Ligor Bey, Rezat Bey und Gabriel Valensi, Zur titrimetrischen Bestimmung der Zucker. Vff. beschreiben ein Verf. zur direkten Titration der Zucker mit ammoniakal. Cu-Lsg. folgender Zus.: 2,139 g CuSO₄·5H₂O, 10,5 g KOH, 10,5 g Seignettesalz, 250 ccm NH3, W. ad 1000. Zu jeder Best. werden 80 ccm dieser Lsg. verwendet. Die NH3-Konz. hat keinen Einfluß auf das Red.-Vermögen, wenn sie oberhalb 150 cem pro I bleibt. Dagegen übt die Kochdauer bei der Titration einen erheblichen Einfluß aus. Bei den Monosacchariden bleibt das Red.-Vermögen in den ersten 10 Min. annähernd konstant, nimmt dann langsam zu. Bei den Disacchariden erfolgt in der ersten Zeit starke Zunahme des Red. Vermögens. Es wird erst nach ca. 15 Min. konstant. Die Titrationsdauer soll daher für Monosaccharide 7, für Disaccharide 20 Min. sein. Die Zuckerkonz, hat nur geringen Einfluß auf die Größe des spezif. Red.-Vermögens u. kann daher prakt, vernachlässigt werden. Bezeichnet z die Zuckerkonz. u. n die Anzahl com Zuckerlsg., die zur Entfärbung von 80 ccm des Reagenzes verbraucht werden, so ist x = b/(a+n), worin a u. b Konstanten sind, die mit der Natur der Zucker wechseln. Für Glucose ist a = +20.3, b = 0.23; für Fructose a = 21.7, b = 0.15; für Invertzucker a = 20.9, b = 0.16, für Lactose a = 29.4, b = 0.59; für Maltose a = 40.2, b = 0.33. (C. R. hebd, Séances Acad. Sci. 196. 546-48. 20/2. 1933.)

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Ivan C. Hall, Verwendung von Kohlrausch-Zuckerfluschen bei der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffverbrauchs. Figur im Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 76. 15/1. 1933. Denver [Colo.].)

H. L. Feinstein und E. O. North, Nachtblau als Indicator zum Gebrauch bei volumetrischen Titrationen von Alkaloiden mit Kieselwolframsäure. Für die Titration von Alkaloiden, besonders von Chinin u. Cinchonin, mit Kieselwolframsäure (4 H₂O-

SiO₂·12WO₃·4H₂O; [KWS]) wird folgendes Verf. empfohlen; die ca. 5-n. schwefelsaure Alkaloidlsg. mit einer ca. 0,01-molaren KWS-Lsg. (30 g KWS im 1; nach SCROGGIE, C. 1929. II. 978) titrieren, nach Fällung von ca. 90% der Base setzt die anfangs trüb gewordene Fl. klar ab u. ermöglicht die Ermittelung des Endpunktes nach ½ Min. Absetzen durch Tüpfeln eines Tropfens der klaren Fl. mit einer frisch bereiteten Lsg. von Nachtblau in 7—8-n. H₂SO₄ (1 ccm = 1,5 mg). So lange noch Alkaloid in Lsg. ist, bleibt hierbei die braune Färbung der Farbstofflsg., beim geringsten Überschuß von KWS schlägt sie in Blau um. — Wiedergefundene ½ bekannter Alkaloidmengen nach diesem Verf.: Chinin 99,7—100,48; Cinchonin 99,9—100,0; Brucin 131—137; Strychnin 115,4—118,0. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 415—19. Mai 1933. Grand Forks (North Dakota), U. S. A., Univ.)

Howard A. Jones, Untersuchung von pflanzlichem Material auf seinen Rotenongehalt. Zur Wertbest. von Derris- u. Cubewurzel werden 50 g zerkleinert (20-Maschensieb) u. im Soxhlet mit CCl₄ 8—10 Stdn. lang extrahiert. Bei hohem Rotenongeh. läßt man über Nacht extrahieren. Extrakt auf 25—50 ccm konz. u. zwecks Krystallisation 18—24 Stdn. stehen lassen. Rotenon fällt in Nadeln mit 1 Mol. Krystall-CCl₄ aus. Vor dem Abfiltrieren 10—15 Min. in Eis stellen. Abfiltrieren durch Goochtiegel mit Einlage von Hartfilterpapier, auswaschen mit 10—20 ccm eiskaltem CCl₄. Über Nacht an der Luft bei gewöhnlicher Temp. trocknen lassen. Gewicht × 0,719 (Verhältnis C₂₃H₂₂O₆: C₂₃H₂₂O₆: CCl₄) = Rotenon. Soll das Gesamtextrakt bestimmt werden, wird das Filtrat abgedampft u. bei 105° getrocknet. Rotenon + Extrakt = Gesamtextrakt. Im Original Angaben über Extraktion mit Ä. oder Aceton. Die Resultate sind nicht so befriedigend. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 23—26. 15/1. 1933. Washington GRIMME.

Howard A. Jones und Charles M. Smith, Eine Farbreaktion für Rotenon. 1 ccm einer Lsg. von Rotenon in Aceton wird mit 1 ccm HNO₃ (1:1) gemischt u. ½ Min. stehen gelassen. Verdünnen mit 8—9 ccm W. u. zugeben von 1 ccm konz. NH₃. Es entsteht eine Blaufärbung, vergleichbar mit der Färbung von Bromthymolblau bei p_H = 7,2. Mit der Rk. lassen sich noch 0,1 mg Rotenon nachweisen. Die Rk. eignet sich sehr gut für rotenonhaltige Schädlingsbekämpfungsmittel. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 75—76. 15/1. 1933. Washington [D. C.].) GRIMME.

A. Heiduschka und E. Flotow, Alkoholbestimmung im Blut. Vereinfachung des Verf. von Widmark (C. 1923. II. 987) für den prakt. Gebrauch bei gerichtlichen Unterss. Einzelheiten vgl. Original. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 329—33. 1/6. 1933. Staatl. Landesstelle f. öff. Gesundheitspflege.)

Degner.

Edward Staunton West und Vernon Leslie Peterson, Die Zucker im Harn.

1. Die Bestimmung des reduzierenden Zuckers im Harn.

10 cm Harn + 45 H₂O +
15 cm HgSO₄ Reagens (27 g HgSO₄ in 100 cm 10°/₀ig. H₂SO₄ k. l.), + 35—40 g
BaCO₃, heftig schütteln. Wenn die Mischung Lackmus rötet, noch etwas BaCO₃ zufügen. Nach erfolgter Neutralisation filtrieren; Filtrat mit konz. H₂SO₄ ansäuern, mit H₂S behandeln, H₂S durch Luftstrom entfernen, Lsg. filtrieren. Die Hälfte des Filtrats mit gewaschener Hefe (Zentrifugat von 7 ccm 15°/₀ig. Hefesuspension) versetzen, bei Raumtemp. unter gelegentlichem Rühren belassen. In beiden Hälften den Reduktionswert nach Shaffer-Hartmann bestimmen. Das Kupferreagens hat die Zus. 25,0 g Na₂CO₃ (anhydr.), 20,0 g NaHCO₃; 25,0 g Rochelle Salz; 7,5 g CuSO₄·5 H₂O; 1 g KJ; 20 ccm n. KJO₃-Lsg. zum l. Mit 0,005-n. Thiosulfat titrieren. — Im 24 Stdn.-Harn gesunder Personen fand sich setts vergärbare Zucker, der Geh. schwankte zwischen 23 u. 596 mg pro l u. betrug im Durchschnitt 142 mg als Glucose berechnet. — Der nicht vergärbare Zucker — als Glucose angegeben — lag durchschnittlich bei 395 mg. (Biochemical J. 26. 1720—27. 1932. Saint Louis, Washington Univ. School of Med., Lab. of Biol. Chem.)

WADEHN.

Seiler, Zur Frage der Bestimmbarkeit von Eiweiß im Harn mittels Polarisation. Die angebliche Fähigkeit im Handel befindlicher Polarisationsapp., Eiweiß im Harn polarimetr. zu bestimmen, besteht nicht, da die hier vorkommenden Eiweißkonzz. (< 0,5°/0) Ausschläge < 0,05° (18,94-cm-Rohr) bewirken, die innerhalb der Ablesefehlergrenze des mäßig geübten Beobachters liegen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 71. 264—65. 3/6. 1933. Bern.)

Alfred How, Eine einfache Reibmaschine. Vf. beschreibt eine aus üblichen Laboratoriumsgeraten zusammengestellte Reibmaschine, die sich besonders zur schnellen Zerstörung der Zellsubstanz getrockneter Bakterien eignet. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 219. 15/5. 1933. St. Louis, Mo., Washington Univ.)

583 ANIDE SO

James B. Mc Nair, Dampf oder Äther bei der Extraktion von Säuren aus Latern logischen Medien. Die übliche W.-Dampfdest. zur Isolierung von flüchtigen Säuren nach Ansäuern des Mediums mit H₂SO₄ oder H₃PO₄ birgt eine Reihe von Fehlerungllen. Als solche werden genannt: Abnahme von ph beim Erhitzen, Säureanstiek beim Erhitzen von Zuckern mit Aminosäuren, Molekularänderung der organ. Säuren, besonders bei Milch- u. Ameisensäure, Ausfall vergleichbarer Werte beim Erhitzen vor u. nach der Bakterieneinw. Zu geringe Werte können gefunden werden durch die relativ schwere Flüchtigkeit der Milchsäure mit W.-Dampf u. anderes mehr. Vf. schlägt deshalb vor, die flüchtigen Säuren durch Perforation mit Ä. zu gewinnen. Im Original ein prakt. App. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 62—65. 15/1. 1933. Los Angeles [Calif.].)

- L. W. Green und R. E. Schoetzow, Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen von Peroxyden in Äther. Folgende Modifikation des U.-S.-P.-X.-Verf. zum Nachweis von Peroxyden in Ä. gestattet den deutlichen Nachweis u. die genaue Best. von < 1:10⁸ Peroxyd in Ä.: 100 cem Ä. im Glasstopfenkolben (250 cem) mit 20 cem absol. A. mischen, frisch bereitete Lsg. von 1 g K₂CdJ₄ in 5 cem Eg. (36°/₀) zusetzen, mischen, evtl. ausgeschiedenes K₂CdJ₄ durch Zutropfen von W. lösen, 1 Stde. dunkel stehen lassen, gegen weißen Hintergrund beobachtete Gelbfärbung (J) zeigt Peroxyd an, mit 0,02-n. Na₂S₂O₃-Lsg. in CO₂-freiem W. ohne Stärkelsg. titrieren, gegen Ende der Titration verschließen, kräftig schütteln, unter W.-Strahl kühlen, öffinen, zu Ende titrieren. 1 ccm 0,02-n. Na₂S₂O₃-Lsg. = 9,008 (C₂H₅)₂O₂: 10⁶ Ä. O u. CH₃·CHO stören nicht. Das Verf. eignet sich auch zu Nachweis u. Best. geringer Mengen H₂O₂ in W. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 412—13. Mai 1933. E. R. Squibb & Sons, Anal. Lab.)
- J. D. Booth, Gehaltsbestimmung des Spiritus Ammonii aromaticus U. S. P. X. Folgendes Verf. zur NH₃- u. (NH₄)₂CO₃-Best. in der genannten Zubereitung (mit 10 ccm Citronenōl u. je 1 ccm Muskat- u. Lavendelöl aromatisierte Lsg. von 34 g (NH₄)₂CO₃ in 90 ccm NH₃-Fl., 700 ccm A. u. W. ad 1 l) wird auf Grund der beschriebenen Verss. als genau (< 0,2°/₀ Streuung) empfohlen: 10 ccm zu 30 ccm 0,5-n. H₂SO₄ geben, 3 Min. kochen, mit 0,5-n. NaOH-Lsg. zurücktitrieren (Gesamtalkalität); andere 10 ccm mit 30 ccm 0,5-n. NaOH-Lsg. NH₃-frei kochen, k. mit 0,5-n. H₂SO₄ titrieren (Phenolphthalein), Ablesung a ccm, nach Zusatz von 3 Tropfen Methylorangelsg. weiter titrieren, Ablesung b ccm; 2 (b—a) = Säureverbrauch durch Carbonat; aus der Differenz mit der Gesamtalkalität ergibt sich der Geh. an freiem NH₃. A.- u. D.-Best. wie üblich. (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 429—30. Mai 1933. Charleston, S. C., U. S. A., Med. Coll.)

P. Duquenois, Einige Reaktionen zur Unterscheidung des Novocains und Panthesins. Novocain (I) kann von Panthesin (II) durch folgende Rkk. unterschieden werden: AgNO₃-Lsg. (2°/₀) mit I weißer Nd., mit II keine Rk.; folgende mit I keine Ndd. gebende Reagentien geben mit II Ndd. u. zwar: gesätt. NaHCO₃-Lsg. oder gesätt. Boraxlsg. einen weißen, Na₂Fe(NO)(CN)₅-Lsg. einen schmutzig weißen, Na-Nitrophenolatlsg. (1°/₀) oder PtCl₄-Lsg. (2,5°/₀) + HgCl₂-Lsg. (5°/₀) as einen gelben. (Bull. Sci. pharmacol. 40 (35). 287—89. Mai 1933. Strasbourg, Pharm. Fak.)

A. C. Munro und R. Seifert, Die Wertbestimmung des Pepsins. Eine Nachprüfung des Verf. von METT (Arch. [Anatomie u.] Physiol. 1894. 68; vgl. die Lehrbücher, z. B. Wohlgemuth, Fermentmethoden 1913. 139) ergab, daß dessen Voraussetzung, die Proportionalität zwischen Fermentkonz. u. \sqrt{L} (L= Länge des verdauten Teiles des Eiweißfadens in der Capillare) nicht zutrifft. — Bei Nachprüfung des Verf. von Kleinmann (C. 1924. I. 68) erwies sich Hühnereiweiß als Ersatz für Menschenserum nicht brauchbar. Die diesem Verf. zugrundeliegende Proportionalität zwischen Fermentkonz. u. Menge der hydrolysierten (durch Sulfosalicylsäure nicht mehr gefällten) Stoffe wurde nicht bestätigt gefunden. — Dagegen wurde bestätigt gefunden die dem Verf. in Cole, "Practical Physiological Chemistry" zugrundeliegende (umgekehrte) Proportionalität zwischen Fermentkonz. u. der Gerinnungszeit von 5 ccm einer Mischung von 40 ccm frischer Milch, 10 ccm CaCl₂-Lsg. $(11^0/_0)$ u. 40 ccm W. nach Zusatz von 1 ccm der Fermentlsg. bei 38°. — Nach diesem Verf. ergab sich, daß "Mistura Pepsini" (1 g Pepsin, 0,6 ccm verd. HCl, Chlf.-W. ad 14,2 ccm) innerhalb 14 Tagen $40^0/_0$ an Pepsinaktivität verliert, daß aber eine Lsg. von 4 g Pepsin in Chlf.-W. ad 28,4 ccm (duplex) 1 Woche konstant bleibt. (Pharmac. J. Pharmaeist 130 ([4] 76). 482—83. 3/6. 1933.)

M.-M. Janot und Ch. Estève, Gewichtsanalytische Bestimmung des Santonins in Flores Cinae. (II. Mitt.) (I. vgl. C. 1931. I. 823). Vorschlag einer den A. u. somit die Löslichkeitskorrektur vermeidenden Kombination des l. c. beschriebenen "NH₃-Vert." mit dem Verf. von Coutts (C. 1933. I. 2728) zur Aufnahme in die kommende französ. Pharmakopöe. (Bull. Sei. pharmacol. 40 (35). 280—86. Mai 1933. Paris, Pharm. Fak.)

Lester C. Dick, Gasometrische Analyse des Natriumnitrits in überzogenen Tabletten bei Gegenwart eines Bicarbonates und Nitrates. Eine Anzahl Tabletten, etwa 0,65 g NaNO₂ entsprechend, pulvern, mit W. ad 250 ccm erschöpfend ausziehen, in 20 ccm der homogen gemischten Lsg. Bicarbonat mit 0,5-n. HCl neutralisieren (Methylorange), diese Lsg. in ein LUNGE-Nitrometer bringen, 5 ccm verd. H₂SO₄ zusetzen, ablesen, 5 ccm KJ-Lsg. zusetzen, nach Becndigung der Gasentw. ablesen. 1 ccm Gas = 0,002948 g NaNO₂ bei 25° u. 760 mm (empir.). (J. Amer. pharmac. Ass. 22. 419—20. Mai 1933. New York, G. S. Stoddart & Co., Inc.)

Hobart H. Willard and H. Howell Furman, Elementary quantitative analysis. New York: Van Nostrand 1933. (406 S.) \$ 3.25.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

- W. H. Keesom, Untersuchung über die graphische Darstellung des Rektifikationsvorganges. Vf. behandelt unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen die Trennung eines binären Gemisches in einer Kolonne. Bei der mathemat. Behandlung werden als Variable eingeführt die Enthalpie W (U+p V), die Entropie S u. die Zus. x. Die W-x-Projektion der W-S-x-Fläche erlaubt die Zuss, auf u. zwischen den Böden der Rektifikationskolonne abzuleiten, die W-S-Projektion die für den Rektifikationsprozeß verbrauchte Energie. Eine Wiedergabe im Einzelnen ist unmöglieh (vgl. auch nachst. Reff.). (Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden. Suppl. Nr. 72. 1—25. 1932. Leiden.)
- W. H. Keesom und W. Tuyn, Graphische Konstruktion der W-S-x-Fläche für Sauerstoff-Stickstoffgemische unter dem Druck einer Atmosphäre. (Vgl. vorst. Ref.) Die molare Enthalpie u. Entropie von O₂-N₂-Gemischen bei 1 at werden tabelliert; für die Konstruktion der Kurven werden die Daten von Dana (1922) benutzt; die spezif. Wärmen von Gasen in einem großen Temp.-Bereich sollten genauer bekannt sein. Eine große Kurventafel stellt die W-S-x-Fläche dar (vgl. auch nachst. Ref.). (Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden. Suppl. Nr. 72. 26—39. 1932. Leiden.) W. A. ROTH.
- W. H. Keesom und W. Tuyn, Provisorische Konstruktion der W-S-x-Fläche für Sauerstoff-Stickstoffgemische unter dem Druck von fünf Almosphären. (Vgl. vorst. Ref.) Es wird die Gültigkeit der Regel von Amagat, daß bei dem Mischen bei konstantem Druck u. konstanter Temp. keine Vol.-Veränderung eintritt, angenommen, was für O₂ u. N₂ unter 5 at genügend genau zu gelten scheint. Die Enthalpie- u. Entropiewerte für verschiedene Tempp. u. Zuss. werden tabelliert. Für die Kpp. unter 5 at u. die Verdampfungswärmen werden Daten von Mathias, Crommelin u. Kamerlingh Onnes, sowie von Dodge u. Dunbar benutzt, die genügend übereinstimmen. Die W-S-x-Fläche wird in großem Maßstabe gegeben. (Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden. Suppl. Nr. 72. 40—50. 1932. Leiden.)

 W. A. Roth.
- W. H. Keesom, Über die graphische Darstellung des Vorganges der Luftzerlegung im Lindeschen Apparat. (Vgl. die vorst. Reff.) Die Vorgänge in einem Linde-App. mit einer u. mit zwei Kolonnen werden unter gewissen vereinfachenden Annahmen graph. dargestellt. Eine Wiedergabe von Einzelheiten ist ummöglich. (Commun. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden. Suppl. Nr. 72. 51—63. 1932. Leiden.) W. A. ROTH
- S. Horiba, Kyoto, Z. Odagiri, Kyoto, und T. Kiyota, Osaka-fu. Herstellung von kolloidalen Lösungen von Metallen in Ölen. Metalloxyde werden mit Fetten oder Ölen u. Fettsäuren zusammengeschmolzen. Durch Einw. von Red. Mitteln werden Kolloide der freien Metalle gebildet. Das oxydierte Red. Mittel u. die regenerierte Fettsäure werden von dem das Metallkolloid enthaltenden Öl auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in Lösungsmm. getrennt. Verwendung als Heilmittel oder als Anstrich-

mittel, z. B. für Schiffsböden. (Japan. P. 100 366 vom 5/9. 1931, ausg. 16/5. 1933.)

Robert Eisler, Tschechoslowakei, *Emulsionen*. Nicht mischbare Fll. werden in Ggw. von in statu nascendi begriffenen Kolloiden vermischt. 10 Teile Erdwachs werden mit 50 Teilen 8% auf Mn(OH)2 entstanden ist. (Tschechosl. P. 41 597 vom 19/12. 1929, ausg. 10/11. 1932.)

- I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Leonid Andrussow, Mannheim, und Karl Huberich, Ludwigshafen a. Rh.), Verfahren zur Ausführung katalytischer Reaktionen mit flüchtige Kohlenstoffverbindungen enthaltenden Gasen, dad. gek., daß man zur Vermeidung der Rußabseheidung u. der Korrosion des Katalysators die Stelle zwischen Katalysator u. Rk. Gefäß mit gegebenenfalls vorgewärmten Gasen bespült, die keine oder nur wenig rußbildende Bestandteile enthalten. Das Spülgas enthält zweckmäßig geringe Mengen O₂. Als Katalysatoren sind erwähnt: Edelmetalle, wie Pt, Rh, Ir, Pd, Au, Ag, u. deren Legierungen, Metalle der Eisengruppe, Cr u. Cr—Ni- sowie Cr—Fe-Legierungen. Das Verf. bewahrt sieh besonders bei der Herst. von HCN aus KW-stoffen, NH₃ u. Luft, ferner bei der Hydratation ungesätt. Kohlenstoffverbb., bei der Oxydation von Methan zu Formaldehyd. (D. R. P. 576 711 Kl. 120 vom 20/12. 1930, aug. 18/5. 1933.)
- I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Michael Aschenbrenner, Mannheim, und Julius Eisele, Ludwigshafen a. Rh.), Verfahren zur Gewinnung von organischen Stoffen aus solche enthaltenden, adsorbierend wirkenden Materialien, dad. gek., daß man diese bei Anwesenheit von Stoffen, die von den aus dem Adsorptionsmaterial zu entfernenden organ. Stoffen besser als das Adsorptionsmittel benetzt werden, mit W. bzw. wss. Lsgg., gegebenenfalls unter Zusatz von Emulgiermitteln, erhitzt u. das von den organ. Stoffen befreite, adsorbierend wirkende Material abtrennt.—200 Teile ölhaltige Bleicherde werden mit 20 Teilen akt. Kohle innig gemischt u. mit 20 Teilen Schmierseife verrieben. Die M. wird in 1000 Teile sd. W. eingetragen u. kräftig gerührt. Es tritt eine Trennung in kohlehaltiges Öl u. nahezu ölfreie Bleicherde ein. Das Öl wird abgelassen u. durch Filtrieren von der Kohle getrennt. (D. R. P. 576 852 Kl. 120 vom 31/5. 1929, ausg. 18/5. 1933.)

Mineral industry its statistics, technology and trade. Vol. 40, 1931. London: Mc Graw-Hill 1933. (735 S.) 72 s. net.

III. Elektrotechnik.

E. Orlich, Isolierstoffe und deren Anwendung. Allgemeiner Überblick. (Elektrotechn. Z. 54. 537—38. 8/6. 1933. Charlottenburg.) R. K. MÜLLER.

R. Vieweg und G. Pfestorf, Stand der Isolierstofforschung. (Elektrotechn. Z. 54. 569—72. 8/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

R. Vieweg und G. Pfestorf, Natürliche Isolierstoffe (Marmor, Schiefer, Holz, Asbest u. a.). (Elektrotechn. Z. 54. 538—40. 8/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

W. Weicker, Porzellan und verwandte keramische Isolierstoffe. (Elektrotechn. Z. 54. 543—45. 8/6. 1933.)
R. K. MÜLLER.

W. Weicker, Das Porzellan im Bau von Freileitungen und Schaltanlagen. (Vgl. vorst. Ref.) (Elektrotechn. Z. 54. 565—67. 8/6. 1933. Hermsdorf, Thür.) R. K. Mü.

W. Schramm, Gummifreie Isolierpreβstoffe. (Elektrotechn. Z. 54. 553—55. 8/6. 1933. Berlin.)

Rich. Schroeder, Glimmer und Glimmerprodukte. Übersicht über die Anwendung als Isolierstoff. (Elektrotechn. Z. 54. 541—43. 8/6. 1933. Berlin.) R. K. MÜLLER.

W. Hänlein, Das Glas als Isolierstoff. (Elektrotechn. Z. 54. 547—49. 8/6. 1933. Berlin.)

Ernst Badum, Gummi, Guttapercha und Balata als Isolierstoffe in der Elektrotechnik, (Elektrotechn. Z. 54. 540-41. 8/6. 1933. Köln-Mülheim.) R. K. MÜLLER.

Albert Edgar Knowles, Denecourt, England, Speise-Gaswaschwasserzuführung für elektrolytische Zellen. (E. P. 320 388 vom 14/4. 1928, ausg. 7/11. 1929. — C. 1930. II. 282 [Aust. P. 20039/1929].)

Geiszler.

39

Albert Edgar Knowles, Denecourt, England, Einrichtung zur selbsttätigen Speise-Gaswasserzuführung für elektrolytische Zellen zur Herstellung von Sauerstoff und Wasserstoff, bei welcher man jedes Gas nach Verlassen der Zellen in Blasen durch die Gaswaschkammern aufsteigen läßt, durch welche das Speisewasser für die Zellen fließt, geregelt durch ein Ventil, das von einem Schwimmer in einem Behälter betätigt wird, welcher den tatsächlichen Speisewasserbehälter für die Zellen bildet, dad. gek., daß das Überlaufrohr für die Fl. aus jeder Gaswaschkammer zu einer weiteren, innerhalb des Speisewasserbehälters für die Zellen befindlichen Kammer geführt wird, in welcher ein einstellbares Abflußrohr angeordnet ist, welches zum Speisewasserbehälter führt, so daß durch das Einstellen dieses einzigen Abflußrohres der Druck beider Gase gleichgemacht wird u. ein gleichförmiger Raum in allen Gasglocken der Zellen erhalten bleibt (vgl. auch D. R. P. 421569; C. 1926. I. 1002 u. D. R. P. 467726; C. 1929. I. 423.) (D. R. P. 528 265 Kl. 12i vom 24/6. 1930, ausg. 1/7. 1931. E. Prior. 6/7. 1929. Holl. P. 27 373 vom 12/9. 1929, ausg. 15/7. 1932 u. E. P. 335 987 vom 6/7. 1929, ausg. 30/10. 1930. Zus. zu E. P. 320 388; vgl. vorst. Ref.)

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt (Erfinder: Kurt Beuther Berlin), Verfahren zum Herstellen von Tiegeln und Ofenherden für Induktions-, insbesondere Hochfrequenzöfen, zum Schmelzen von Nichteisenmetallen, dad. gek., daß ein hochfeuerfester Stoff, insbesondere Sand, mit 18—25% Glas in angefeuchtetem Zustande verstampft wird. — Die Tiegel sind billig u. haben außerdem den Vorteil, daß sie nicht zur Rißbldg. neigen. (D. R. P. 576 085 Kl. 31a vom 4/11. 1930, ausg. 6/5. 1933.)

Bell Telephone Laboratories, Inc., New York; übert! von: Robert M. Burns, New York, Herstellung von Betonkanälen für Bleikabel. Zum Schutz des Bleimantels vor der korrodierenden Wrkg. des CaO-Gel. des Betons setzt man der Betonmasse ein l. Silicat, wie Wasserglas, zu. Bereits fertige Kanäle, die aus einer M. hergestellt wurden, die den angegebenen Zusatz nicht enthielt, können mit einer Lsg. von Wasserglas eingestrichen werden. (A. P. 1903 976 vom 16/3. 1929, ausg. 18/4. 1933.) GEISZL.

Louis Krieger, Frankreich, Sammler, dessen negative Elektrode aus gepulvertem Zn, gegebenenfalls in Mischung mit 10—20% Mg besteht. Um eine Auflösung des Zn im Elektrolyten zu verhindern, verwendet man eine Lsg. von 20—30% KF, der 2 Mole KOH auf 1 Mol Zn zugesetzt sind. Die positive Elektrode besteht aus einem Oxyd von Ni, Co eder Ag, das in einer Tasche oder einem Röhrchen aus Ni- oder vernickeltem Blech untergebracht ist. Als Trägerbaustoff für das Zn werden amalgamiertes Cu oder auch reines Mg vorgeschlagen. (F. P. 742 158 vom 4/12. 1931, ausg. 1/3. 1933.)

Westinghouse Lamp. Co., übert. von: Lloyd D. Lockwood, Madison, New-Jersey, Entfernung von Gasresten aus elektrischen Glühlampen. Als Fangstoff dient das Phosphid eines schwer schwelzenden Metalles, besonders von Zr. Man wendet es in Mischung mit einem inerten Stoff, wie Kryolith, an, mit der der Glühdraht der Lampe bestrichen wird. (A. P. 1895 855 vom 27/11. 1929, ausg. 31/1. 1933.) Geiszter.

Westinghouse Electric & Mfg. Co., übert. von: Erwin F. Lowry, Forest Hills, Pen., Glühkathode für Entladungsrohren. Die Kathode wird aus einer Ni-Co-Legierung mit einem Geh, an Ti, Zr oder Th hergestellt. Ein geeigneter Werkstoff besteht z. B. auf 70% Ni, 20% Co, 8% Fe u. 2% Ti. Der Glühkörper zerstäubt überhaupt nicht oder doch nur in ganz geringem Ausmaß. (A. P. 1899 623 vom 30/7. 1930, ausg. 28/2. 1933.)

Union Switch & Signal Co., übert. von: John G. H. Liebel, Cincinnati, Herstellung von Kupferoxydulgleichrichtern. Von der als Unterlage dienenden Kupferplatte werden die Randteile mit einem gut haftenden elektr. nicht leitenden Stoff, z. B. mit einer Glasur aus Mennige u. Borax u. das Mittelteil durch Glühen mit Cu₂O überzogen, das dann, z. B. durch Abschrecken in Öl, an der Oberfläche zu metall. Cu reduziert wird. Man kann auch die ganze eine Seite der Cu-Platte oxydieren u. dann erst die Randteile mit der Glasur abdecken u. schließlich das Cu₂O an der Oberfläche reduzieren. Eine Red. der Randteile der Platte, die leicht zu Kurzschlüssen führt, soll vermieden werden. (A. P. 1901756 vom 22/4. 1927, ausg. 14/3. 1933.)

Max Kevelson, New York, Elektrischer Kondensator. Die Papierzwischenlage wird mit einer Mischung aus Mineralöl (30—40°/₀) u. Ricinusöl getränkt. Die Bldg. von Leckströmen soll weitgehend verhindert u. damit die Lebensdauer des Kondensators verlängert werden. (A. P. 1899 155 vom 24/5. 1929, ausg. 28/2. 1933.) Geiszler.

V. Anorganische Industrie.

— Neuer Apparat zur Konzentrierung der Schwefelsäure. Beschreibung eines vor allem durch veränderte Gasführung verbesserten KESSLER-App. (Monit. Produits chim. 15. Nr. 170. 8—9. 15/5. 1933.)

R. K. MÜLLER.

Ch. Berthelot, Die Fabrikation von Ammoniumsulfat in Sättigern von hoher Produktionskapazität. Vf. diskutiert die beim Einleiten von NH₃ in H₂SO₄ auftretenden Schwierigkeiten, die dazu geführt haben, die als Verdünnungsmittel verwendete Luft durch Wasserdampf zu ersetzen. Die Sättigungsanlage System Lecoq wird beschrieben. Ferner werden die Probleme der Neutralisation, Trocknung u. Lagerung des (NH₄)₂SO₄ behandelt. (Technique mod. 25. 367—70. 1/6. 1933.)

R. K. MÜLLER.

Wilhelm Feit, Die technische Gewinnung des Rheniums und Galliums und einiger ihrer Verbindungen. Ausführlichere Wiedergabe des C. 1932. II. 2103 ref. Vortrages. (Angew. Chem. 46. 216—18. 15/4. 1933. Berlin-Zehlendorf.) R. K. MÜLLER. A. Bergmann, Die aktive Kieselsäure. Methoden der Herst., Eigg., Verwendungs-

gebiete. (Metallbörse 23. 686-87. 31/5. 1933.)

R. K. MÜLLER.

A. E. Makowetzki, U.S.S.R., Darstellung von Schwefelsäure und Schwefel. SO₂ oder SO₂-haltige Gase werden im Autoklaven, gegebenenfalls in Ggw. von Se als Katalysator bei 140° unter Durchleiten von H₂O-Dampf u. gleichzeitiger Entfernung des gebildeten S erhitzt. Die H₂SO₄ wird kontinuierlich aus dem Autoklaven abgeführt. (Russ. P. 27 380 vom 27/5. 1929, ausg. 31/8. 1932.)

Tokyo Kogyo Shikken-jo, Tokyo (Erfinder: Sasaki, Tokyo-fu), Oxydation von Ammoniak. Man verwendet einen Katalysator, erhalten durch Zusatz von 0,01 bis 0,50 Grammatomen (auf 1 Teil Fe) Be oder Al in Form ihrer Oxyde oder anderer Verbb. einzeln oder gemischt zu Eisen, Eisenoxyd oder anderen Fe-Verbb. (Japan. P. 98 952 vom 21/12. 1931, ausg. 9/1. 1933.)

Buchert.

Chemiczny Instytut Badawczy, Polen, Aktive Kohle. Kohle (Anthracit, Steinkohle, Lignit etc.) wird mit einer 1º/Minute nicht übersteigenden Geschwindigkeit innerhalb des Temp.-Bereichs, in welchem die Kohle durch ihren plast. Zustand hindurchgeht, nicht unter 850º, erhitzt u. einige Stunden bei dieser Temp. belassen, event. unter Anwendung von aktivierenden Gasen. (Poln. P. 16 246 vom 2/4. 1930, ausg. 10/7. 1932.)

Roman Witkiewicz, Tadeusz Patryn und Zdzisław Ziółkowski, Lemberg, Katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf, zwecks Herst. von H2 oder Heizgasen. Die Rk. vollzieht sich innerhalb eines einzigen Rk. Raumes oberhalb 450° u. bei Normaldruck, bzw. im verminderten oder erhöhten Druck in Ggw. von Katalysatoren aus Ni, Co oder Fe, welche durch Red. ihrer Verbb. hergestellt worden sind. (Poln. P. 16 033 vom 27/1. 1930, ausg. 15/6. 1932.) Schönfeld.

Compañia Salitrera Anglo-Chilena, Valparaiso, Herstellung eines Natriumnitratproduktes. Techn. NaNO₃ wird geschmolzen u. in einer abkühlenden Atmosphäre zerstäubt. — Weitere Ausführungsformen des Verf. werden beschrieben. Das nach diesem Verf. erhaltene Prod. klumpt nicht so stark wie das Ausgangsmaterial. (Dän. P. 44 278 vom 9/7. 1929, 29/6. 1931. A. Prior. 10/7. 1928.) Drews. Pittsburgh Plate Glass Co., Pennsylvanien, übert. von: Harry W. Gleichert,

Pittsburgh Plate Glass Co., Pennsylvanien, übert. von: Harry W. Gleichert, Barberton, Brikettieren von calcinierter Soda. Als Bindemittel verwendet man 10—15% Melasse. (A. P. 1906 574 vom 26/4. 1930, ausg. 2/5. 1933.)

Drews.

Consolidated Mining and Smelting Co. of Canada, Ltd., Montreal, übert. von: Arthur Lionel Mc Callum, Brian Porter Sutherland und Joshua Beaumont Thompson, Trail, Herstellung einer Calciumnitratlösung aus kalkhaltigem Phosphatgestein. Das kalkhaltige Ausgangsmaterial wird mit überschüssiger HNO₃ behandelt. Anschließend trennt man die unl. Rückstände durch Filtration ab. Die saure Lsg. wird alsdann durch Neutralisieren mit überschüssigem frischem Phosphatgestein gereinigt, die festen Rückstände werden durch Filtration entfernt. Diese letzteren finden nunmehr zur Herst. der rohen Ca-Nitratlsg. durch Behandlung mit überschüssiger HNO₃ Verwendung. (A. P. 1905 930 vom 30/7. 1931, ausg. 25/4. 1933.) DREWS.

HNO₃ Verwendung. (A. P. 1905 930 vom 30/7. 1931, ausg. 25/4. 1933.) DREWS.
 Max Buchner, Mehle-Bahnhof, Aufschluß von Tonen auf saurem Wege. Zu
 F. P. 36527; C. 1930. II. 2936 ist nachzutragen, daß zwecks Fernhaltung des Fe HNO₃ im Unterschuß in bezug auf die in Lsg. gehende Tonerde angewandt wird. Das Aufschlußgemisch wird auf 80—100° erhitzt u. gegebenenfalls einige Stdn. bei dieser Temp. gehalten. Nach dem Erhitzen wird bis zum Erstarren der Al-Nitrate abgekühlt, zweck-

mäßig auf Tempp. in dem Bereich von 0°. Um weitere Verunreinigungen zu entfernen, dampft man die Lsg. der bas. Al-Nitiate ein u. läßt sie krystallisieren. (D. R. P. 576 159 Kl. 12m vom 4/1. 1927, ausg. 8/5. 1933.)

Grasselli Chemical Co., Delaware, übert. von: Chester C. Feagley, Philadelphia, Herstellung eines löslichen, nicht hygroskopischen sauren Aluminiumsulfats. Gemahlenes handelsübliches Al-Sulfat wird mit gemahlenem NaHSO₄, dessen Geh. an H₂SO₄ ca. 30% beträgt, in solchen Mengenverhältnissen gemischt, daß ein Prod. mit 6% freier H₂SO₄ erhalten wird. Das NaHSO₄ wird zuvor mit einer geringen Menge von Na₂CO₃ versetzt, so daß sich auf seiner Oberfläche das nicht hygroskop. Na₂SO₄ bildet. Durch diese Schicht wird die gesamte M. vor der Einw. von Feuchtigkeit geschützt. Die Schicht des Na₂SO₄ kann auch durch oberflächliche Einw. von Hitze auf das NaHSO₄ erzeugt werden. (A. P. 1905 833 vom 25/6. 1926, ausg. 25/4. 1933.)

Krebs Pigment & Color Corp., Wilmington, übert. von: Albert Thomas Mertes, Newport, Verarbeiten von oxydischen, Zink und lösliche Kieselsäure enthaltenden Stoffen. Zu der wss. Suspension der Ausgangsstoffe gibt man H₂SO₄, wobei darauf zu achten ist, daß die Konz. der Säure während des Verlaufes des Verf. 2º/o nicht übersteigt. Die im Ausgangsmaterial enthaltenen Silicate werden nicht gel. Etwa vorhandenes Fe geht zwar in Lsg., wird jedoch bei der Neutralisation der Lsg. ausgefällt. (A. P. 1906 074 von 18/2. 1931, ausg. 25/4. 1933.)

DREWS.

United Verde Copper Co., Clarkdale (Erfinder: Oliver Caldwell Ralston und Fay H. Miller, Arizona), Reinigen von Cadmium enthaltenden Zinksalzlösungen. Das Cd wird mit der entsprechenden Menge Zn-Staub aus der Lsg. entfernt. Man arbeitet in Ggw. geringer Mengen von Cu, die gleichzeitig mit dem Cd ausgefällt werden. Gegebenenfalls wird die Maßnahme wiederholt. (Aust. P. 7591/1932 vom 28/5. 1932, ausg. 16/3. 1933. A. Prior. 2/6. 1931.)

Yamamoto, Herstellung von Titanaten. Titanhaltige Erze werden mit Bisulfat u. Kohlenstoff geschmolzen u. nach dem Auslaugen mit W. mit schwesliger Säure oder anderen Mineralsäuren behandelt. Aus der Auslaugungsleg. wird Na₂SO₄ gewonnen. (Japan. P. 99 016 vom 28/10. 1931, ausg. 13/1. 1933.)

BUCHERT.

Bayerische A.-G. für chemische und landwirtschaftlich-chemische Fabrikate, Deutschland, Herstellung eines hochaktiven Entfärbungsmittels aus natürlichen Silicaten. Das rohe Ausgangsmaterial wird nach dem Anfeuchten zusammen mit einer salzsauren AlCl₃-Lsg. zum Sieden erhitzt. Das AlCl₃ kann durch andere Chloride, z. B. NaCl oder KCl, oder durch Sulfate ersetzt werden. (F. P. 741 956 vom 2/9. 1932, ausg. 24/2. 1933. D. Prior. 3/9. 1931.)

VI. Glas. Keramik. Zement. Baustoffe.

F. H. Norton, Ofenbedeckungen. VI. (V. vgl. C. 1933. I. 4013.) Bautechn.-stat. Betrachtungen an verschiedenen Ofenbedachungen. (Fuels and Furnaces 2. 54—63. März-April 1933.) Schusterius.

A. Bergmann, Oberflächenphänomene des Glases. Vf. bespricht die Vorgänge bei der Ätzung von Glas mit NH_4F -Lsgg. u. ihre Deutung durch verschiedene Autoren. Anschließend werden die Entglasungserscheinungen u. das "Rauh"-Werden der Gläser vor der Gebläseflamme an Hand der darüber vorliegenden Litaratur besprochen. Zum Schluß wird noch kurz auf Adsorptionsphänomene eingegangen (Gas- u. Wasserhäute, Beschlagen der Gläser). (Metallbörse 23. 493—95. 19/4. 1933.)

P. Gilard, Zwei interessante Mitglieder der Familie des Glases: das Gerüteglas und das optische Glas. Vf. erläutert das Wesen des glasigen Zustandes u. erörtert die wesentlichen Punkte der Schmelze u. weiteren Verarbeitung von Glas. Anschließend werden die an ein chem. Geräteglas zu stellenden Anforderungen u. seine Herst. am Beispiel des "Boromica"-Glases der Glaswerke von Val. St.-Lambert gezeigt. Dieses Glas entspricht in seinen Eigg. dem Jenaer Geräteglas. Vf. führt noch einige Daten zur Kenntnis des opt. Glases an u. gibt einen kurzen Überblick über die Herst. u. die Entw. der Fabrikation in Frankreich. (Rev. univ. Mines, Metallurgie, Trav. publ. [8] 9 (76). 243—48. 268—72. 1/5. 1933. Cristalleries du Val Saint-Lambert.)

Alexander Nadel, Zur Frage der Glasscherbenverwendung. Werden Scherben aus einer Schmelze dem Gemenge für eine neue Schmelze der gleichen Zus. beigegeben, so hat ein Scherbenzusatz bis zu 70% keinen Einfluß auf die Verarbeitbarkeit des Glases in der Maschine. Es ist bei den bekannten Vorteilen (Abkürzung der Schmelz-

zeit, Brennstoffersparnis) daher zu empfehlen, dem Gemenge laufend 50—60% Brocken der gleichen Zus. beizugeben. Bei Brocken, deren Zus. vom Gemenge abweicht, ist eine Analyse Voraussetzung, damit das Gemenge entsprechend korrigiert werden kann. Sind die in der Zus. abweichenden Brocken nicht im ganzen homogen, sondern handelt es sich um zusammengekauftes Glas verschiedener Herkunft, so ist große Vorsicht geboten, da auch Durchschnittsanalysen oft nicht die richtige Zus. ergeben. (Glashütte 63. 389—90. 6/6. 1933.)

C. S. Linder, Was verursacht Glaswannenschäden? Es gibt keinen Wannenstein, der für alle Abarten u. Ansprüche des Wannenbetriebes paßt. Viele Wannendefekte sind nicht auf Fehler der Wannenblöcke, sondern auf ihre falsche Auswahl zurückzuführen. Auch steiniges u. windiges Glas kann vermieden werden, wenn für die Wanne ein den speziellen Betriebsbedingungen angepaßtes Steinmaterial verwendet wird. (Ceram. Ind. 20. 91—93. 108. Febr. 1933. Pittsburgh Plate Glass Co., Elwood, Ind.)

C. H. Zefer, Wesen, Bedeutung und Aufgaben des splittersicheren Glases. Fortsetzung der C. 1933. I. 2451 referierten Arbeit. (Glashütte 63. 321—23. 340—42. 8/5. 1933.)

LESZYNSKI.

Pierre de Groote, Untersuchung über die künstliche Färbung von Porzellanen. Elfenbeinfarbiges Porzellan läßt sich bei reduzierendem Brand erzielen durch Zusatz von Mn-Verbb. zur M. Dabei tritt aber der Fchler auf, daß die Färbung vom Innern der Stücke nach außen abwandert, so daß nur ein e sehr dünne Schicht Träger der Färbung ist. Vf. vermeidet diesen Fchler, indem er die Mn-Verb. der M. als Fritte zusetzt. Am geeignetsten ist eine Fritte aus Mn₂(CO₂)₃ u. Al₂O₃. — Bei oxydierendem Brand gibt Zusatz von Fe₂O₃ elfenbeinfarbige Töne. Verwendung von Fe₂O₃-haltigem Ton gibt nur schmutzige Färbungen; gleichzeitiger Zusatz von TiO₂ ergibt reine Elfenbeintöne. Doch vermindert ein Ti-Geh. über 20/₀ die Durchsichtigkeit des Porzellans. (Céramique [1] 36. 73—77. April 1933.)

T. Schier, Die feuerfesten Materialien Rumäniens und ihre Verwertung. Eigg., event. rumän. Vorkk. u. Verwendung von Quarziten, Quarzschiefern, Bauxiten, Schiefertonen, Schamotte, Bindetonen, Kaolinen, Kaolintonen u. Magnesit. (Miniera 8. 2603—08. April 1933. Kronstadt.)

R. K. MÜLLER.

G. d'Ardigny, Die feuerfesten Materialien in der Gießerei. (Rev. Fonderie mod. 27. 131-34. 10/5. 1933.)

Schusterius.

—, Feuerfeste Oxyde für die Tiegelfabrikation. Überblick über die Eigenschaften. Wärmeausdehnung, Verh. in oxydierender u. reduzierender Atmosphäre von Al₂O₃, BeO, ZrO₂, MgO u. ThO₂. (Chem. Age 28. Nr. 723. Suppl. 29—30. 6/5. 1933.) R. K. Mü

P. P. Budnikoff und A. A. Grebenik, Magnesit- und Chromitmagnesitsteine und Hüttenpulver. Angaben über Vork. des Rohmaterials (Ural), Brand, chem. Analysen u. physikal. u. chem. Eigg. der drei Materialien. (Ber. dtsch. keram. Ges. 14. 197—202. Mai 1933. Charkow, Russl., Lab. des Ukrain. Feuerfesten Trusts.) Schusterius.

—, Rohstoffe für die Zementherstellung aus der Bornuprovinz in Nigeria. Die ehem. Analysen von 10 Rohstoffen für die Zementherst. (Ton, Kalkstein usw.) werden mitgeteilt, ferner die Festigkeiten von Naturzementen aus dem in der Bornuprovinz weit verbreiteten "Jigalin" u. von Portlandzementen, die aus Jigalin, Ton u. Kalkstein hergestellt waren. Eine Jigalinprobe enthielt u. a. 48,4% CaO, 2% MgO, 2% Fe₂O₃, 6,7% Al₂O₃, 39,7% SiO₂. Ein Eisenportlandzement wurde ebenfalls aus Jigalin, Kalkstein u. Bornueisenstein erbrannt. (Bull. Imp. Inst. 31. 7—30. April 1933.)

ELSNER v. GRONOW.

Balthasar, Zur Frage der Substitution von Kalk in Portlandzement. Beim Sintern zwischen 1000 u. 1200° wirkt MgO als starke Base, u. bei dieser Stufe des Sinterungsprozesses wird freier Kalk ausgeschieden. Bei 1450—1500° zeigt sich ein Wechsel der Basizität, CaO verdrängt das MgO. — Es wird von einem Quarzzement mit 30°/0 MgO berichtet, ein Magnesia-Portlandzement mit 40°/0 MgO zeigte sogar kein Treiben. (Tonind.-Ztg. 57. 428—29. 8/5. 1933.)

ELSNER V. GRONOW.

A. W. Rick, Mörtelzusatzmittel. Zusammenfassende Beschreibung verschiedener Seifenzusätze zur Abdichtung u. Erhöhung der chem. Beständigkeit des Mörtelgefüges. (Seifensieder-Ztg. 60. 393—94. 31/5. 1933. Neckargemünd.)

Schusterius.

Juan Basso Oliva, Die Wirkungen des Zuckers in Mörteln. Im Anschluß an Verss. der Building Research Station (Mellon-Institut) über die günstige Wrkg. eines Zuckerzusatzes zu Mörtel wird über ältere Erfahrungen auf diesem Gebiet berichtet, die teilweise bis in die Römerzeit zurückgehen. Eigene Verss. des Vf. zeigen, daß Zusätze von

Zucker oder Honig die Erhärtung von Kalkmörtel begünstigen, was aber nicht auf eine Beschleunigung der Carbonatisierung zurückgeführt werden kann. Im Preis u. in der Festigkeit ist aber der so verbesserte Kalkmörtel einem Portlandzement (1:5) unterlegen. Portlandzement wird durch Zuckerzusatz in seinen Eigg. verschlechtert. (Cemento 4. 393—97. 5. 33—39. Febr. 1933.)

R. K. MÜLLER.

Büttner, Steinholz. Überblick über die Gewinnung der Ausgangsstoffe — Magnesit, MgCl₂-Lsg., Sägespäne — u. die an diese zu stellenden Anforderungen. — Eigg. der Steinholzfußböden. (Chemiker-Ztg. 57. 442—44. 7/6. 1933.) R. K. MÜLLER.

Oskar Sommer, Pipette-Analysenapparat nach Prof. Krauss. Der App. wird an die mit Suspensionen gefüllten Gefäße herangeführt u. die Proben werden abgezogen, so daß mit einem App. eine ganze Reihe von Suspensionen untersucht werden kann. (Ber. dtsch. keram. Ges. 14. 193—97. Mai 1933. Freiberg, Bergakad., Aufbereitungslab.)

W. Graf Czernin, Modifikation des Kühlschen Sedimentierungsapparats. Calibrierung desselben. Beanstandungen des App. von Kühl u. Czernin, durch Koyanagi (Cement, Cement Manuf. 5. Nr. 11) scheinen ihren Grund in nicht ganz korrekter Handhabung u. in Mißverständnissen zu haben. Dagegen ist Koyanagi zuzustimmen, wenn er in der Notwendigkeit der Benutzung von absol. Alkohol einen der größten Nachteile der Scdimentierungsmethode sieht. Der A. läßt sich sehr gut durch eine Mischung aus 3 Teilen Benzin u. 1 Teil "medium oil" (z. B. Russ. Taschenuhrenöl) ersetzen. Es tritt dann keinerlei Konglomeration der Zementpartikelchen ein u. infolge der höheren Viscosität der Fl. geht die Sedimentierung langsamer vor sich. Der einzige Nachteil einer solchen Mischung besteht darin, daß sie kein dofiniertes chem. Individuum ist u. daß man den App. neu eichen muß, wenn man ein neues Benzin anwendet; sie hat aber andererseits soviele Vorteile, daß man sie in die Praxis einführon sollto. (Cement, Coment Manuf. 6. 1—2. Jan. 1933. Berlin.)

Charles G. Duncombe und James R. Withrow, Die Kelly-Röhre und die Sedimentation von Portlandzement. Die Unters. von Sedimentationen geschieht am einfachsten durch Variation des hydrostat. Drucks in Abhängigkeit von der Zeit in einem ganz bestimmten Abstand von der Oberfläche der Suspension, z. B. durch das Wiegner-Röhr u. (auch für verdünntere Legg. geeignet) das Kelly-Röhr. Die von Kelly angegebene Formel ist abzuändern, wenn man das spezif. Gewicht direkt in der Suspension bestimmen will. Auf Grund der Erfahrungen mit dem Kelly-Röhr werden meßtechn. Verfeinerungen u. nötige Vorsichtsmaßregeln mitgeteilt. Ein verbesserter Wiegner-App. wird angegeben, der Verdampfungsverluste vermeidet u. Benutzung höher viscoser Fll. erlaubt. In diesem Fall darf aber die Temp. der Sedinentationsfl. während eines Vers. nur in sehr engen Gronzen schwanken. Ein vollständiges Zahlenbeispiel für das Absetzen von 3 g Zement in 300 ccm Ol wird mitgeteilt; die Mengen Abgesetztes u. Abhängigkeit von der Zeit sind graph. aufgetragen. (J. physic. Chem. 36. 31—51. 1932.)

Toledo Porcelain Enamel Products Co., übert. von: Earle S. Smith, Toledo, U. S. A., Verfahren zur Herstellung wolkiger Effekte auf Emailüberzügen. Die Grundemailmasse wird aufgebracht u. eingebrannt, dann kommt ein Auftrag einer blauen Emailmasse, die in noch feuchtem Zustande mit Flecken andersfarbiger Email bespritzt oder betupft wird. Diese Tupfen werden verwischt u. dann das Stück in bekannter Weise gebrannt. (A. P. 1 907 094 vom 23/11. 1932, ausg. 2/5. 1933.)

S. S. Gromow, U. S. S. R., Verhindern des Anlaufens von Gläsern. Weitere Ausbldg. des Verf. nach Russ. P. 25 692, dad. gek., daß nicht zwei getrennte Schichten, sondern lediglich eine Schicht, bestehend aus einer wss.-alkoh. Lsg. von Leim, Wasserglas u. Formaldehyd, aufgetragen wird. (Russ. P. 27 444 vom 11/7. 1931, ausg. 31/8. 1932. Zus. zu Russ. P. 25 692; C. 1933. I. 2597.)

Pilkington Brothers Ltd., Liverpool, England, Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichten-Verbundglasbandes, gek. durch das Vereinigen zweier Glasbänder unterschiedlicher Breite unter gegenseitigem Verschmelzen derart, daß eine Überlappung der Ränder des schmaleren Bandes durch die Ränder des breiteren Bandes erfolgt. Anwendung des Verf. auf die Herst. von Drahtglas mit zwischen den Schichten des schmalen u. des breiteren Glasbandes liegender Drahteinlage u. drahtfreien Rändern. (D. R. P. 576 729 Kl. 32a vom 7/6. 1932, ausg. 15/5. 1933. E. Prior. 8/6. 1931.) M. F.M.

Johannes Andersen und Alfred Herman Munch Andreasen, Kopenhagen, Abscheiden von feinverteilten Stoffen durch nasses Schlämmen. Man arbeitet unter kombi-

nierter Verwendung des Schlämmens mit aufwärtsströmender Schlämmfl. u. Absetzen der koagulierten Stoffe durch Veränderung des natürlichen Elektrolytinhaltes der Schlämmfl. — Die Trennung von sogen. Bornholmkaolin in eine gröbere u. feinere Fraktion wird erwähnt. (Dän. P. 43 895 vom 7/1. 1930; ausg.: 23/3. 1931.) DREWS.

Justin F. Wait, New York, V. St. A., Aufbereitung von Ton. Um auch von minderwertigen Tonlagern die guten Bestandteile verwendbar zu machen, wird der Ton aus solchen Lagern in Bottichen mit viel W. gemischt. Er setzt sich in Schichten verschiedener Dichtigkeit ab. Die zwischen der sandigen Schicht u. der im wesentlichen aus organ. Stoffen bestehenden Schicht sich absetzende brauchbare Schicht wird abgezogen. (A. P. 1907 690 vom 9/12. 1929, ausg. 9/5. 1933.)

Carl Ludowici Falzziegelwerke K. a. A., Jockgrim, Pfalz, Verfahren zur Herstellung von Baukörpern, insbesondere solchen aus Ton, dad. gek., daß die Formgebung zuerst vorläufig in einem Preß- u. Trockenvorgange erfolgt u. dann endgültig mittels einer dem beendeten Trocknungs., Abbindungs- oder Brennprozesse, folgenden Schneideoder Schleifbearbeitung durchgeführt wird. — Gegenfüber der endgültigen Formgebung des Körpers vor dem Trocknen soll durch das Verf. gemäß dem Patent vermieden werden, daß die durch den Schwindungsvorgang eintretenden Formänderungen schädlich wirken u. daß auch bei der Handhabung des fertig geformten, noch plast. Körpers Zerstörungen erfolgen oder daß zu deren Vermeidung besondere Abstützvorr. erforderlich sind. (D. R. P. 577 519 Kl. 80a vom 9/10. 1931, ausg. 1/6. 1933.) Heinrichs.

Corhart Refractories Company und Frederick William Schroeder, Louisville, Kentucky, V. St. A., Formkern für Guβ von Aluminiumsilicaten. Der Formkern wird aus körnigem Material von im Vergleich mit Sand geringer Wärmeausdehnung u. hoher Wärmeleitfähigkeit hergestellt. Zweckmäßig wird ein Material von ähnlicher Zus. wie das Gußmaterial verwendet, also etwa ein Aluminiumsilicat mit einem Bindemittel, z. B. Leinöl. Durch das Verf. soll die Bldg. von Rissen in dem fertigen gegossenen Körper vermieden werden. (E. P. 390 392 vom 3/8. 1932, ausg. 27/4. 1933. A. Prior. 9/10. 1931.)

Siemens-Schuckertwerke Akt.-Ges., Berlin-Siemensstadt, Verfahren zur Befestigung von Metallteilen an keramischen Körpern, dad. gek., daß auf den mit einer eingebrannten Unterglasur versehenen keram. Körpern zunächst eine metall. Unterglasur eingebrannt u. auf dieser Unterglasur metallurg. eine Metallschicht aufgebracht wird u. daß mit der Metallschicht die zu befostigenden Teile metallurg. verbunden werden. Nach dem Aufbringen des Metallüberzuges u. dem Erhitzen werden die Körper bei einer Temp. von 200—225° mit einer Schicht Lötmasse, z. B. aus je gleichen Teilen Zinn u. Blei, überzogen u. dann abgekühlt, wobei das Überziehen mit Lötmasse während des Abkühlens von der vorausgegangenen stärkeren Erhitzung des ersten Metallüberzuges erfolgen kann. Für die keram. Unterglasur eignet sich z. B. die bekannte Mahagoniglasur, die ungefähr 85°/o geschwemmten Lehm, 5°/o Feldspat, 5°/o Kieselsäure, 3°/o Fe₂O₃ u. 2°/o MgO₂ enthält. Als Metallglasur ist z. B. eine solche geeignet, die außer den zur Lsg. notwendigen äther. Ölen, z. B. Lavendel- oder Nelkenöl, über 7,85°/o Metallbestandteile enthält, u. zwar 4,3°/o Pt in metall. Form oder als Platinchlorid, 3°/o Bi in Form eines Chlorids oder als Motall u. über 1°/o weitere unl. Rückstände. Eine Lötmasse von 58°/o Sn u. 42°/o Pb mit geeignetem Flußmittel neutralen Charakters, z. B. Ammoniumchlorid, Glycerin, Vaseline u. dgl., ist günstig. (D. R. P. 577 128 Kl. 80b vom 13/7. 1929, ausg. 24/5. 1933. A. Prior. 7/11. 1928.) HEINRICHS.

Arno Andreas, Münster i. W., Verfahren zum Brennen von Zement im Schachtofen, wobei das Brenngut in losem, nicht geziegeltem oder brikettiertem Zustande

Arno Andreas, Münster i. W., Verfahren zum Brennen von Zement im Schachtofen, wobei das Brenngut in losem, nicht geziegeltem oder brikettiertem Zustande zusammen mit festem Brennstoff ausgegeben u. Luft mit hohem Druck eingeblasen wird, dad. gek., daß die Luft mit einer Pressung von mehr als 200 mm in die Sinterzone u. unterhalb derselben eingeblasen wird. Zweckmäßig wird in die Sinterzone vorgewärmte Luft u. unterhalb der Sinterzone k. Luft eingeblasen. Die unterhalb der Sinterzone eingeblasene Luft hat eine scharfe plötzliche Abkühlung u. damit ein ebenso plötzliches Zerfallen u. Zerrieseln des Klinkerstocks zur Folge. Die in die Sinterzone eingeblasene Luft bewirkt eine Beschleunigung des Sintervorganges u. dadurch eine Leistungssteigerung des Schachtofens. Das Verf. kann auch auf Kalk, hydraul. Kalk, Ton u. dgl. angewandt werden. (D. R. P. 577 616 Kl. 80c vom 1/4. 1926, ausg. 2/6. 1933.)

Carl Pontoppidan, Kopenhagen, Herstellung hydraulischen Zements. Um einen rasch erhärtenden hydraul. Zement mit oberhalb 2,20 liegendem hydraul. Modul durch Sinterbrennen einer Rohmischung u. Hydratisierung des Sinterprod. zu erhalten,

wird eine Rohmischung von für die Herst. n. Portlandzements üblichem Feinheitsgrad benutzt. Die Hydratisierung des gesinterten u. gemahlenen Prod. wird auf den darin enthaltenen freien Kalk beschränkt unter möglichster Vermeidung einer gleichzeitigen Hydratisierung des Zements selbst. (E. P. 389 872 vom 30/6. 1931, ausg. 20/4. 1933.)

United States Pipe and Foundry Comp., Burlington, V. St. A., übert. von: Frederick C. Langenberg, Edgewater Park, Horace S. Hunt und Herbert G. Reddick, Burlington, V. St. A., Hydraulischer Zementmörtel. Das Wesen der Erfindung besteht in der Herst. eines hydraul. Zementmörtels, in dem die freien Kalkteile in prakt. unl. u. unschädliche Bestandteile des Mörtels bildende Kalksalze umgewandelt werden. Dazu wird dem Mörtel eine an Monocalciumsilicat (CaO·SiO₂) reiche Substanz u. außerdem ungebundene Phosphorsäure beigemischt. (A. P. 1 908 636 vom 29/7. 1931, ausg. 9/5. 1933.)

United States Pipe and Foundry Comp., Burlington, V. St. A., übert. von: Frederick C. Langenberg, Edgewater Park, Horace S. Hunt und Herbert G. Reddick, Burlington, V. St. A., Hydraulischer Zementmörtel. Zur Herst. eines von ungebundenem Kalk freien hydraul. Zementmörtels wird dem Mörtel bei seiner Herst. eine an Monocalciumsilicat (CaO·SiO₂) reiche Substanz beigemischt u. außerdem ungebundene Oxalsäure, die in dem Anmachwasser des Mörtels gel. ist. (A. P. 1908 637 vom 29/7. 1931, ausg. 9/5. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Säurefester Zement. Mit reiner Kieselsäure wird ein Härtemittel, z. B. Natriumfluorsilicat oder Natriumfluorborat, u. Wasserglas vermischt, wobei in dem Wasserglas das Verhältnis des SiO₂ zu dem Na₂O nicht weniger ist als 3,5:1. Pulverisierter kiesfreier Graphit kann beigegeben werden. Z. B. wird einer Mischung aus 75°/₀ Kieselsäurepulver (von dem 95°/₀ durch ein 80-Maschensieb hindurchgehen), 20°/₀ Graphitpulver u. 5°/₀ Natriumfluorborat die Wasserglaslsg. zugegeben. (F. P. 743 301 vom 24/9. 1932, ausg. 28/3. 1933.) Heinr.

F. W. Maximow und D. A. Schaposchnikow, U. S. S. R., Herstellung von Baustoffen. Kalk wird in Mischung mit Tripel vermahlen u. nach Zusatz von Schlacke u. Füllstoffen mit W. gelöscht. Die erhaltene M. wird entwässert, geformt u. mit Dampf unter Druck behandelt. (Russ. P. 26 616 vom 23/10. 1931, ausg. 31/5. 1932.) RICHTER.

Kommunistitscheskaja Akademija, U. S. S. R., Herstellung von Kunstplatten (Fibrolit). Eine Mischung aus Diatomeenerde, Kalk u. Faserstoffen wird geformt u. in den Formen etwa 6—8 Stdn. bei 60—75° in einer feuchten Atmosphäre mit strömenden Rauchgasen behandelt. Die geformten Platten werden hierauf in üblicher Weise getrocknet. (Russ. P. 27 327 vom 22/5. 1931, ausg. 31/7. 1932.) RICHTER.

Bruno Neuhof und Fritz Gronauer, Berlin, Herstellung von Leichtsteinen durch Vermischen von in Ggw. von W. u. Alkali gasentwickelnden Stoffen mit hydraul. erhärtenden oder keram. Massen, Formen der Massen u. Brennen der keram. Formlinge, dad. gek., daß als gasentwickelnder Stoff Dicyandiamid verwendet wird. — Das Verf. beruht darauf, daß Dicyandiamid bei Ggw. von W. u. Alkali eine äußerst feine Gasentw. liefert u. daß daher mkr. feine Poren im Stein gebildet werden. (D. R. P. 576767 Kl. 80b vom 31/7. 1930, ausg. 20/5. 1933.)

A. P. Glinski und G. L. Perfiliew, U. S. S. R., Herstellung poröser Massen aus Hochofenschlacke. Die Hochofenschlacke wird in geschmolzenem Zustand in Formen gegossen u. dann ein Gas, bestehend aus N₂, CO u. CO₂ mittels einer porösen keram. Platte durchgeleitet. (Russ. P. 26 956 vom 25/8. 1931, ausg. 30/6. 1932.) RICHTER.

Ludwig von Reiche und Julius Giersbach, Oberscheld (Dillkreis), Herstellung von Schaumschlacke. Die fl. Schlacke wird über eine in horizontaler u. vertikaler Richtung verstellbare Rinne auf eine teilweise in ein Wasserbad tauchende, bewegliche u. in ihrer Eintauchtiefe regelbare Unterlage geleitet, z. B. auf ein ansteigend geführtes, endloses Band, das mit dem tiefer gelegenen Ende in einen mit W. gefüllten Behälter taucht. Der Vorteil des Verf. soll darin bestehen, daß es möglich ist, Schlacken der verschiedensten Zuss. zu trockener, poröser Schaumschlacke umzuarbeiten u. hierbei nur soviel W., wie gerade eben zum Schäumigmachen benötigt wird, zu verwenden. (Oe. P. 133157 vom 2/4. 1932, ausg. 10/5. 1933. D. Prior. 12/9. 1931.) Heinrichs.

Banner Rock Corporation, Alexandria, Indiana, V. St. A., übert. von: Edward R. Powell, Alexandria, Künstliche Schlackenwolle. In der Zus. dieser künstlichen Schlackenwolle, die zum Unterschied von der gewöhnlichen Schlackenwolle weniger S-Geh. hat als diese, entspricht 1 Gewichtsteil bas. Zuschläge in Form von Metalloxyden 2 Teilen

SiO₂. Z. B. werden gemischt: 57 Gewichtsteile SiO₂, 12 Gewichtsteile Al₂O₃, das als neutral anzusehen ist, u. an bas. Zuschlägen 5 Teile Fe₂O₃, 15 Teile CaO u. 9 Teile MgO neben 2 Teilen sonstiger Zuschläge. Diese Zus. der Schlackenwolle soll hohe Festigkeit u. Beständigkeit ergeben. (A. P. 1 907 868 vom 5/1. 1927, ausg. 9/5. 1933.) Heinr.

Soc. An. Cemsil, Turin, übert. von: Ugo Somigliana, Conso, Italien, Bindemittel. Eine Lsg. eines Gemisches eines Alkalisilicates mit einer schwachen Säure ist als Bindemittel für Steine u. Fließen für Straßen- u. Fußbodenbeläge, sowie zum Wasserdichtmachen u. zum Härten von allerlei Gegenständen geeignet. (Can. P. 299 781 vom 11/3, 1929, ausg. 29/4, 1930.)

11/3. 1929, ausg. 29/4. 1930.)

Naamlooze Vennootschap de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Niederlande, Bodenbefestigung. Um Bodenschichten, beispielsweise aus Sand oder anderen porigen Massen, undurchlässig zu machen u. zu verfestigen, wird zunächst in den Boden bis zu der erforderlichen Tiefe eine wässerige Bitumendispersion eingeführt, die dann zum Zerfallen gebracht wird. Um den Zerfall zu fördern, können vor, während oder nach dem Einbringen der Dispersion Elektrolyte eingebracht werden, oder es kann der Dispersion selbst vor ihrer Anwendung eine das Zerfalltempo regelnde Substanz, ein hydrolysierbarer Ester, z. B. Methylformiat, beigemischt werden. (F. P. 743 782 vom 7/10. 1932, ausg. 6/4. 1933. Holl. Prior. 28/10. 1931.)

Eberhard Zschimmer, Das System Kieselerde, Quarzgut und Quarzglas, Silikasteine. Stuttgart: Enke 1933. (VIII, 138 S.) 4°. M. 13.—.

VII. Agrikulturchemie. Düngemittel. Boden.

M. Lenglen, Muß Superphosphat zu denjenigen Düngemitteln gerechnet werden, die den Boden, auf dem sie zur Anwendung kommen, zu versauern imstande sind? Auf Grund der in der Literatur niedergelegten Ergebnisse kommt Vf. zu drei Schlußfolgerungen: 1. Selbst wenn Superphosphat regelmäßig, in großen Mengen u. jahrelang auf denselben Feldern angewendet wird, übt es niemals auf den Boden oder Pflanzenbestand eine schädliche Wrkg. aus. 2. Superphosphat enthält keine freie Schwefelsäure in schädlichen Mengen. 3. Es ist unmöglich, daß Superphosphat durch seinen Geh. an Monocalciumphosphat u. freier Phosphorsäure bodenversauernd wirkt, weil die chem. saure Rk. dieser beiden Bestandteile verschwindet, sobald das Düngemittel mit dem Boden in Berührung kommt. Zum Schluß geht Vf. auf die Beziehung zwischen Bodenversauerung u. Verwendung von sauren Düngemitteln ein. (Superphosphate 6.68—74. März/April 1933. Paris.)

W. Schultze, Zur Frage der Düngung mit Nitrophoska. Vf. bespricht zunächst die durch Verss. bisher kaum geklärte Frage der Verwendung von Nitrophoska zu Wintergetreide (Herbst- oder Frühjahrsdüngung), über die die Ansichten noch weit auseinandergehen, so daß eine baldige Klärung zu wünschen ist. Ferner wird festgestellt, daß alle bisher über die Düngung mit Nitrophoska veröffentlichten Arbeiten sich nur auf die Sorten I—III beziehen, aber keine auf Sorte IV, deren Anwendungsmöglichkeiten kurz besprochen werden. (Fortschr. d. Landwirtsch. 8. 248—49. 1/6. 1933. Grobleben.)

L. Tschumi und J. Stale, Einfluß der Düngung auf die Alkalescenz des Futters. Unter Alkalescenz verstehen Vff. das Überwiegen der Basen (CaO, MgO) über die Säuren (P₂O₅) in der Asche der Futtermittel. Düngungsverss. mit Kali, Kalk, Thomasmehl, Rohphosphat u. Superphosphat zu Hafer ergeben eine verschiedene Alkalescenz, die besonders nach reichlichen P₂O₅-Gaben zurückgeht. (Landwirtsch. Jb. Schweiz 47. 203—13. 1933.)

W. SCHULTZE.

E. Alinari, Über einige saure Böden des Larderellogebietes. Es handelt sich um Böden der Boraxgegend, welche typ. CaO-arm sind. Winke zur Wiederherst. ihrer Tragfähigkeit durch systemat. CaO-Düngung. (Ann. Chim. applicata 23. 173—88. April 1933. Florenz.)

GRIMME.

Claudio Antoniani und Isidoro Politi, Über komplexe Kolloide des Bodens. V. Mitteilungen von Analysendaten der komplexen Kolloide von neun italien. Böden, welche sich alle durch einen erhöhten P₂O₅-Geh. auszeichnen. Näheres durch die Tabellen des Originals. (R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] 66. 187—95. 1933.) GRIMME.

des Originals. (R. Ist. lombardo Sci. Lettere, Rend. [2] 66. 187—95. 1933.) GRIMME. Isidoro Politi, Über komplexe Kolloide des Bodens. VI. Über kolloidale organphosphorhaltige Verbindungen des Bodens. (V. Mitt. vgl. vorst. Ref.) Die Unterss. ergaben, daß mindestens 70—80% des P₂O₅-Geh. der betreffenden Böden an Humin-

stoffe gebunden sind: (R. Ist. lombardo Sci Lettere, Rend. [2] 66. 253—56. 1933. Mailand.)

GRIMME.

G. Deines und R. Kleinschmit, Mikrobiologische oder physiko-chemische Gründe für die Schwankung der Säuregradzahlen (p_H) in Böden? An umfassenden Verss. wird gezeigt, daß reproduzierbare p_H-Werte nur bei einigermaßen gleichem W.-Geh. erhältlich sind. Sterilisation der Böden hat nach dem Verf. von PISTOR zu erfolgen. Näheres im Original. (Arch. Mikrobiol. 4. 271—79. 19/5. 1933. Hann. Münden.)

G. Bredemann und H. Radeloff, Rauchschäden durch schwefligsaure Abgase und ihre Erkennung. Die qualitative Feststellung von Sulfitionen in den Blättern stellt den eindeutigen Nachweis einer Einw. SO₂-haltiger Abgase dar. Unter verschiedenen Säuren, die zum Austreiben der SO₂ geprüft wurden, bewährte sich H₃PO₄ am besten. Bei vorsichtigem Erwärmen der Blätter mit 1º/aig. H₃PO₄ bis zu 50º findet keine Zers. von S-haltiger organ. Substanz statt. 8 Tage nach der Probeentnahme ließ sich in den Laubblattproben kein SO₂ mehr nachweisen. In diesem Falle liefert die Prüfung auf SO₄-Ionen zuverlässige Anhaltspunkte, wenn zum Vergleich unbeschädigte Blätter herangezogen werden. Begasungsverss. in geschlossenen Glasräumen mit SO₂-Konzz. von 1: 3300 bis 1: 50 000, wobei der Einfluß verschiedener Belichtung u. verschiedener Benetzung untersucht wird. (Phytopathol. Z. 5. 179—94. 1932. Hamburg, Univ. Inst. f. angewandte Botanik.)

G. Bredemann und H. Radeloff, Zur Diagnose von Fluor-Rauchschäden. Es wird untersucht, ob sich mittels der Farbmethode von FEIGL u. KRUMHOLZ oder mittels der Krystallfällung als Na₂SiF₅ alle durch HF hervorgerufenen Wachstumsschäden nachweisen lassen u. ob der natürliche F-Geh. der Pflanzensubstanz die Rk. nicht beeinflußt. Ferner wird durch Topfverss. der Nachweis erbracht, daß die Pflanzen auf apatitreichen oder mit F-haltigen Phosphaten gedüngten Böden nicht so große F-Mengen aufnehmen, daß der Nachweis hierdurch gestört werden könnte. (Phytopathol, Z. 5. 195—206. 1932. Hamburg, Univ. Inst. f. angewandte Botanik.) W. SCHULTZE.

Gaston Chevalier, Das Benetzungsvermögen von Kupferbrühen und antiparasitären Emulsionen. Seine Bestimmung. Das Benetzungsvermögen hängt in erster Linie ab von der Oberflächenspannung der betreffenden Fl., welche Vr. stalagmometr. bestimmt. Im Original verschiedene Verss. über den Einfluß von Cu-Konz., Zusätze von Seifen, Salzen etc. auf die Oberflächenspannung. (Progrès agric. viticole 99 (50). 522—26. 28/5. 1933.)

G. Mirat, Mitteilung über alaunhaltige Kupferbrühen. Alaunzusatz in geeigneter Konz. fällt alles Cu als neutral bzw. bas. reagierendes Doppelsalz aus, wodurch Verätzungen auf den Blättern vermieden werden. (Progrès agric. viticole 99 (50). 527—30. 28/5. 1933.)

GRIMME.

G. Villedieu, Kupfer und Meltau. (Vgl. C. 1933. I. 998.) Bei der Cu-Behandlung der Roben gegen Meltau ist jede übermäßige Anwendung von N-Düngern zu vermeiden, da die Blätter vergeilen u. sehr empfindlich gegen Cu-Spritzungen werden. Die Spritzung ist nach jedem starken Regen zu wiederholen. Einpuderung mit Schwefel unterstützt die Maßnahmen. (Progrès agric. viticole 99 (50). 548—51. 4/6. 1933. Tours.) GRIMME.

Ribereau-Gayon, Über den Mechanismus der Wirkung von Kupferverbindungen auf den Meltau. Die Giftigkeit von Cu-Verbb. auf die Zoosporen des Meltaus wird ausgelöst durch Austausch des Cu gegen Ca bzw. K im Zellsaft. (C. R. hebd. Séances Acad. Agric. France 19. 550—55. 10/5. 1933.)

GRIMME.

Heinrich Kemper, Über die Bekämpfung der Schmetterlingsmücke Psychoda auf Tropfkörperanlagen. Sammelreferat. (Z. Gesundheitstechn: Städtehyg. 25. 283—84. Mai 1933. Berlin-Dahlem.)

Mathias Thomsen und Hans Wichmand, Über die Giftrindenmethode und andere Bekämpfungsmaßnahmen gegen Hylobius abietis. Bespritzungsverss. mit 2°/₀ig. Obstbaumcarbolineum hatten wenig Erfolg. Sehr brauchbar erwies sich das Auslegen von Rindenstücken, die mit Arsentrioxyd, Kaliumarsenat, Bleiarsenat u. Calciumarsenat bestäubt oder in Form von 1°/₀ig. wss. Lsgg. bespritzt werden. Die besten Ergebnisse konnten mit Bleiarsenat u. Calciumarsenat in Pulverform erzielt werden. (Z. Pflanzenkrankh. [Pflanzenpathol.] Pflanzenschutz 43. 145—67. April 1933. Kopenhagen, Zoolog. Lab. d. Kgl. Tierärztl. u. Landw. Hochschule.)

W. SCHULTZE.

Friedrich Pichler, Der Schneeschimmel. Ursachen und Abwehr seines Auftretens. Die Entstehung des Schneeschimmels führt Vf. darauf zurück, daß dem gut entwickelten Wintergetreide unter der vereisten Schneedecke zu wenig Sauerstoff zur Verfügung steht. Zur Bekämpfung ist später Anbau des Getreides erforderlich, damit es sich vor

dem Winter nicht mehr zu üppig entwickelt. Eine N-Düngung im Herbst wirkt fördernd, eine K₂O- u. P₂O₅-Düngung dagegen hemmend auf den Befall von Schneeschimmel. (Fortschr. d. Landwirtsch. 8. 149—53. 1/4. 1933. Wien, Bundesanstalt f. Pflanzenschutz.)

W. Schultze.

Otto Rebmann, Über ein neues Schädlingsbekämpfungsmittel (Fosfolon). Fosfolon ist im wesentlichen eine Mischung von Ca₃P₂ u. CaC₂, entwickelt also mit W. PH₃ u. C₂H₂. Nach den vorliegenden Verss. ist es ein brauchbares u. billiges Mittel zur Vertilgung von Nagern im Freiland. Die Brauchbarkeit als Insekticid ist noch nicht eindeutig geklärt. Auf die Giftigkeit der entstehenden Gase für Mensch u. höhere Tiere wird hingewiesen. (Z. Gesundheitstechn. Städtehyg. 25. 279—84. Mai 1933. Berlin-Dahlem.)

J. E. Howitt und W. M. Gammon, Versuche mit chemischen Unkrautbekämpfungsmitteln. Unkrautbekämpfungsverss. unter Verwendung von Calciumcyanamid, Natriumchlorat, entvässertem Kupfersulfat, Raphanit, Eisensulfat, Kaliumchlorat, Kreolin, Formalin, Calciumchlorid u. mehreren amerikan. Markenpräparaten. Als das beste u. billigste Unkrautvertilgungsmittel wird Natriumchlorat bezeichnet. Es wird auf die mit der Anwendung u. Lagerung dieses Stoffes verbundenen Gefahren hingewiesen. (Canad. Engr. 64. Nr. 14. 15—16. 4/4. 1933. Guelph, Ont., Ontario Agricultural College.)

W. E. Haines, Der Einfluß einer Saatimpfung und Stickstoffdüngung auf das Wachstum von Rotkleepflanzen, welche auf einem Boden wachsen, der vorher mit Natrium-chlorat behandelt wurde. Teils unbehandelter u. teils zur Unkrautvertilgung mit NaClO₃ behandelter Boden wurde mit geimpfter Rotkleesaat besät. Durch Impfung u. Zusatz von Ammonsulfat konnte die Zahl der überlebenden Pflanzen von 65 auf 79% erhöht werden, so daß es möglich ist, den Acker kurz nach der Unkrautbekämpfung schon wieder zu bebauen. (J. Amer. Soc. Agron. 25. 181—83. März 1933. Minnesota, Agricultural Experiment Station.)

Z. I. Kertesz, F. J. Kokoski und A. W. Clark, Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Düngemitteln ohne Destillation. Das Verf. beruht auf der Zers. des Ammonsalzes durch eingestellte Alkalilsg. u. Titration des nicht verbrauchten Alkalis mit eingestellter Säure. Es eignet sich besonders für reine NH₄-Salze u. (NH₄)₂SO₄-Düngemittel. Andere NH₄-haltige Düngemittel liefern z. T. abweichende N-Werte. Wesentlicher Vorteil der Methode: bedeutende Zeitersparnis gegenüber der Dest.-Methode. (J. Ass. off. agric. Chemists 16. 233—40. 15/5. 1933. Geneva, N. Y., New York State Agricultural Experiment Station.)

- K. J. B. de Kleermaeker und G. H. C. van Bers, Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Kunstdüngern. Die von Pieters u. Mannens (C. 1933. I. 3618) empfohlene Endtitration in alkal. Lsg. bei der N-Best. nach der Formalinmethode hat van Bers schon früher (Chem. Weekbl. 14 [1917]. 968) vorgeschlagen. Bei gleichzeitiger Ggw. von Ca. u. PO₄ in der wss. Lsg. ist letzteres vor Anwendung der Methode zu entfernen. Vff. empfehlen folgendes Verf. zur NH₄-Best.: Es wird eine wss. Lsg. hergestellt, die in 10 ccm ca. 100 mg N enthält. Nach Filtrieren wird in einem Erlenmeyerkolben aus Jenaer oder Pyrexglas auf 300 ccm verd. u., wenn nötig, neutralisiert. Dann werden 25 ccm 0,32-n. Lauge u. 100 ccm W. zugefügt u. mit einigen Siedesteinchen 1—1½ Stdn. schwach gekocht. Wenn mit Lackmuspapier völlige Austreibung des NH₃ festgestellt ist, wird noch 5 Min. weitergekocht. Nach Zusatz von 0,1-n. H₂SO₄ bis zu deutlich saurer Rk. wird nochmals ½ Stde. zum Sieden erhitzt, abgekühlt u. mit 0,1-n. CO₃ freier Lauge zurücktitriert. (Chem. Weekbl. 30. 377—78. 27/5. 1933. Maastricht, Reichslandbauprüfstation.)
- J. G. Shrikhande, Die Bestimmung des Humifikationsgrades in Düngern durch Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd. Haferstroh, welches mit (NH₄)₂SO₄, NaNO₃, Pepton, Casein u. Harnstoff verrottet wurde, wird mit 3- u. 6°/_oig. H₂O₂ behandelt, u. der Grad der Zers. bestimmt. Die Unterss. ergeben, daß eine Behandlung mit 3°/_oig. H₂O₃ die gleichen Resultate liefert wie 6°/_oig. H₂O₃. (Soil Sci. 35. 221—28. März 1933. Rothamsted, Experiment Station.)
- R. K. Schofield und G. W. Scott Blair, Schnellmethoden zur Bodenprüfung. I. Die Messung mit rollenden Gewichten. Um Rückschlüsse auf die plast. Eigg. u. den Tongeh. eines Bodens machen zu können, haben Vff. einen neuen App. konstruiert, in welchem 2 zylinderförmig geknetete Bodenmassen zwischen 2 Platten gerollt werden. Die obere Platte wird langsam schwerer gemacht, bis die Bodenmassen ihre Form auf-

geben. Der App. wird als "Pachimeter" bezeichnet. (J. agric. Sci. 22. 135—44. 1932. Rothamsted, Experiment Station.) W. Schultze.

Augusta Unmack, Untersuchungen über die Faktoren, die die Reaktion des Erdbodens bestimmen. Es werden die Fehlerquellen untersucht, welche bei ph-Messungen in schwach gepufferten Lsgg. auftreten. Messungen mit Puffergemischen nach Sofrensen bei 100—1000-facher Verdünnung, die vielfach bei Bodensuspensionen anzutreffen ist. Bei solchen Verdünnungen können Fehlerquellen durch Berührung mit Glas, ungereinigter Luft u. durch Absorption an Filter u. Glas entstehen. (Kong. Veterinaer-Landsbohejskole Aarskr. 1933. 19—43. [Orig.: dtsch.].) W. Schultze.

Werner Bujakowsky und Cecil Treschow, Zur Bestimmung des Verwitterungskomplexes im Boden. Zur Unters. gelangten 2 charakterist. Bodentypen, ein jütländ. Heidepodsolboden u. ein isländ. Basaltlöß. Verss., aus dem Verh. gegenüber Säuren u. Laugen den Verwitterungskomplex zu kennzeichnen, ergaben nirgends sprunghafte Steigerungen in der Löslichkeit, so daß keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Art u. die Abgrenzung des Verwitterungskomplexes gemacht werden können. (Kong. Veterinaer-Landsbohøjskole Aarskr. 1933. 121—141 [Orig.: dtseh.].) W. SCHULTZE.

G. S. Fraps und J. F. Fudge, Chemische Schnellmethoden, um die Fähigkeit des Bodens zur Lieferung pflanzenzugänglicher Phosphorsäure zu bestimmen. Vergleichende P₂O₅-Bestst. nach den Methoden von Truvy, Nemec-Dyer, Truvy-La Motte, der Hi-lo-phosphatmethode u. der von den Vff. vorgeschlagenen colorimetr. Methode, zu der O,2-n. HNO₃ als Lösungsm. erforderlich ist. Die erhaltenen Resultate werden mit den Ergebnissen von Topfverss. verglichen. (J. Amer. Soc. Agron. 25. 217—30. März 1933. Texas, Agricultural Experiment Station.)

W. SCHULTZE.

W. Wöhlbier, Untersuchungen über die Schnellmethode von Dirks-Scheffer. Die Methode Dirks-Scheffer wurde bei einigen 100 Böden mit den Methoden von Neubauer u. Mitscherlich vergliehen. Bei ersterer ergab sich beim P₂O₅-Geh. bei ²/₃ der Böden — u. zwar bei extrem armen oder reichen —, beim Kaligeh. nur in 60°/₀ der Fälle Übereinstimmung. Ähnliche Zahlen lieferte der Vergleich mit der zweiten Methode, nämlich beim P₂O₅-Geh. 75°/₀ u. beim Kaligeh. 53°/₀. Bei Kalistaffelungsbzw. -mangelfeldverss. zeigte sich zwischen den Analysen nach Dirks u. der Kaliwrkg. nur bei 52°/₀ Übereinstimmung, bei Neubauer-Analysen dagegen in 74°/₀ der Unterss. Die Methode Dirks-Scheffer dürfte also nicht dasselbe leisten wie die beiden anderen Methoden. (Biedermanns Zbl. Agrik.-Chem. ration. Landwirtschaftsbetr. Abt. A. Allg. ref. Teil. [N. F.] 3. (62). 360—61. Mai 1933. Rostock, Ldw. Vers.-Station.) Luth.

K. Schick und J. Zakarias, Die Bestimmung des S-Wertes, des austauschbaren Calciums und Magnesiums in carbonatfreien Böden nach Hissink mittels maβanalytischer Methoden. Die nach HISSINK mit n-NH₄Cl dargestellte Bodenlsg. wird mehrmals mit konz. HCl zur Trockne gedampft, dann mit h. W. aufgenommen u. mit AgNO₃ nach WINKLER auf Cl titriert. Die so gefundenen S-Werte stimmten mit den gewichtsanalyt. bestimmten S-Werten innerhalb eines Milliāquivalents überein. Ferner wurde versucht, Ca u. Mg mittels der Oleatmethode von WINKLER u. nach dem BLACHERschen Verf. zu bestimmen, wobei die erhaltenen Resultate auf 1 Milliāquivalent genau ausfielen. (Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde. Abt. A. 28. 335—39. 1933. Agrochem. Lab. d. Kgl.-ung. Geolog. Anstalt.)

M. Harris, Qualitative Bleibestimmung in Spritzrückständen. Das Verf. beruht auf dem Auftreten einer Trübung der Pb-Lsg. nach Zusatz von NaHSO₃ zur neutralen oder schwach sauren Lsg. Noch 0,1 mg Pb sind damit nachweisbar. Als Identitätsrk. dient die Überführung der abfiltrierten Trübung nach Lösen in HNO₃ u. Behandeln mit KJ u. KBr in PbJ₂, das mkr. untersucht wird. Die Methode wird angewandt bei der Prüfung mit Pb-Arsenat bespritzter Früchte auf Pb. (J. Ass. off. agric. Chemists 16. 245—46. 15/5. 1933. Chicago, Ill., U. S. Food and Drug Administr.) ECKSTEIN.

R. B. Deemer und J. A. Schricker, Die Bestimmung des Arsens in Pflanzenmaterialien. Aus reinen Arsenatlsgg. läßt sich As nach Absorption des AsH₃ in NaBrO quantitativ colorimetr. nach dem Molybdänblauverf. von Zinzadze (C. 1931. II. 3142) bestimmen. Für Bodenerzeugnisse muß dagegen das AsCl₃-Destillationsverf. angewandt werden. Statt FeSO₄ gibt Vf. 2 g CuCl zur Dest.-Lsg. hinzu. Das Destillat wird mit Br-HNO₃ mehrfach zur Trockne verdampft, der Rückstand mit HNO₃ u. H₂SO₄ behandelt u. nach dem Mo-Blauverf. colorimetriert. Wegen der genau einzuhaltenden Arbeitsbedingungen muß auf das Original verwiesen werden. (J. Ass. off. agric. Chemists 16. 226—32. 15/5. 1933. Washington, D. C., Bureau of Chem. and Soils.)

Dai-Nippon Mokuzai Bofu K. K., Aichi, Streubares Schädlingsbekämpfungsmittel. Tetrachlorkohlenstoff wird mit Formalin, o- oder p-Dichlorbenzol u. flüchtigen Ölen gemischt u. dann mit 0,1—10°/₀ Chlorpikrin versetzt. Mit dem Ganzen werden Sägespäne, Hülsen, Häcksel u. dgl. getränkt. (Japan. P. 100 320 vom 28/9.:1931, ausg. 16/5. 1933.)

Gustav Ludwig, Die Bodenerträge im Getreidebau bei Anwendung von Kunstdüngerstickstoff. Ein Beitr, zum Gesetz d. abnehmenden Bodenertrages. Leipzig: Univ. Verl. Noske 1933. (VIII, 111 S.) 8° = Abhandlungen aus d. Staatswiss. Seminar an d. Univ. Erlangen. H. 11. M. 4.—

VIII. Metallurgie. Metallographie. Metallverarbeitung.

Karl Kellermann, Zur Theorie der Flotation. Fußend auf der OSTWALD schen Theorie der linearen Flotation hebt der Vf. als wesentlich für den Flotationsvorgang die Ausbildung von Fl.-Lamellen hervor. Diesen bauen sich die Erzteilchen ein, wodurch je nach den Randwinkelbedingungen eine mehr oder weniger starke Deformierung der Oberfläche erfolgt, die im ganzen auf das Lamellensystem einen stabilisierenden Einfluß hat. Durch Ersatz der Fl.-Oberflächen durch trockene Erzoberflächen wird in der übrigbleibenden Fl.-Oberfläche die Schäumerkonz. erhöht u. so eine Begünstigung der Schaumbldg. hervorgerufen. Bedenkt man, daß die Moleküle der als Sammler bekannten Stoffe eine triphilen Bau aufweisen, daß andererseits die Flotationsgifte wie etwa Saponin auf Fl.-Oberflächen Spreizung erfahren, so werden die nach der älteren Vorstellung nicht erklärbaren Erscheinungen der Überölung u. der Empfindlichkeit der techn. Prozesse gegen Verunreinigungen, Konz.-Wechsel u. a. verständlich. (Kolloid-Z. 63. 220—26. Mai 1933. Clausthal, Chem. Inst. d. Bergakademie.) Rog.

Iw. Trifonow, Über die Erleichterung der Schwefeldioxydaustreibung aus Calciumsulfat-Calciumsulfidgemischen (Hochofenschlacke, Konverterbeschickung beim Verblaserösten von Bleierz u. a.) bei höherer Temperatur durch Eisenoxyde. Klärung der Rolle
der Eisenoxyde bei der besonderen SO₂-Abseheidung aus CaSO₄-CaS-Gemischen, die
auf der Zwischenbldg. von FeS beruht, das gleichfalls auf CaSO₄ energ. reduzierend
wirkt u. die Entsäuerung bei höherer Temp. bis zu Ende führt. (Metall u. Erz 30.
46—47. 1/2. 1933.)

E. Feil, Der Formsand in der Gießerei. Verff. zur Best. des für die Bindefähigkeit der Formsande wichtigen Koll.-Geh., der chem. Zus. der Sande, der Gasdurchlässigkeit u. der Bindefestigkeit werden beschrieben. Es folgen Beispiele für die Abhängigkeit der Gasdurchlässigkeit u. der Bindefestigkeit vom W.-Geh., ferner Angaben über die geeignete Behandlung von Altsand u. die Auswrkg. eines Kohlenstaubzusatzes zum Sand. Ferner wird ein Verf. zur Best. der Feuerfestigkeit der Sande sowie zur Klassierung der Sande nach ihren Korngrößen angegeben. Die Verwendung der beschriebenen Prüfmethoden im Gießereibetriebe ist nach der Art der zu untersuchenden Sande verschieden. Zur Kontrolle des Grünsandes empfichlt sich eine dauernde Überwachung von Gasdurchlässigkeit, Bindefestigkeit u. W.-Gehh. Weiterhin werden noch einige häufiger in der Gießerei auftretende Fehler besprochen. (Z. ges. Gießereipraxis 54. 156—58. 176—78. 198—200. 241—43. 11/6. 1933.)

Wentrup.

Dubercet, Schleuderguβ der Nichteisenmetalle. Allgemeine Beobachtungen u. Erfahrungen mit dem Schleuderguß. Rotationsgeschwindigkeit u. ihre Bedeutung bei diesem Verf. Das Gießen in Kokillen mit horizontaler u. vertikaler Achse. Herst. von Zahnrädern aus Phosphorbronze mit erhöhten Festigkeitseigg. Anwendungsmöglichkeit dieses Verf. für Nichteisenmetalle. (Rev. Fonderie mod. 27. 17—21. 25/1. 1933.)

Frances D. Weaver, Wirkung von Verschiedenheiten in Kokillen- und Gieβtemperatur auf das Groß- und Kleingefüge einiger niedrigschmelzender Metalle und Legierungen. Unters. des Makro- u. Mikrogefüges von Handels-Sn, reinem Sn, 2°/ρig. Sb-Sn-Legierung, Sn-Pb-Eutektikum u. Sb-Sn-Pb-Eutektikum. Änderung der Kokillentemp. im Bereich von 10—200°, die Gießtempp. des Metalles werden auf 300, 400 u. 500° gehalten. Die Beobachtungen stimmen annähernd mit den Ergebnissen von GAYLER überein. (Metal Ind., London 42. 373—77. 7/4. 1933.)

A. John Mac Donald, Hochofenschmelzpraxis. Teil IV. (III. vgl. C. 1933. I. 4021.) Fortsetzung der Besprechung über das Verh. des Mn bei den Stahlerzeugungsprozessen, Erörterung der Red. der Phosphate im Hochofen. (Blast Furnace Steel Plant 21. 215—22. April 1933.)

A. John Mac Donald, Hochofenschmelzpraxis. Teil V. (IV. vgl. vorst. Ref.) Das Verh. des P bei den Stahlerzeugungsverff. u. sein Einfluß auf die Stahlqualität, die Entschwefelung im Hochofen u. bei der Stahlberst., ferner das Verh. des Ti, Cu, Cr, V, Ni, Zn u. a. im Hochofen werden kurz erörtert. (Blast Furnace Steel Plant 21. 258—59. 265—66. Mai 1933.)

Wentrup.

T. L. Joseph, E. P. Barrett und C. E. Wood, Zusammensetzung und Sauerstöffabbau von Eisenoxydsinter. Teil III. (II. vgl. C. 1933. II. 114.) Die Faktoren, welche für die Red. der Eisenoxydsinter maßgebend sind, wie Gasdurchlässigkeit, Porengröße u. zahl, Stückgröße, chem. Analyse, werden nach fremden u. eigenen Reduktionsverss. bezüglich ihres Einflusses beurteilt. (Blast Furnace Steel Plant 21. 260—63. Mai 1933.)

Peter Bardenheuer und Gustav Thanheiser, Beiträge zur Metallurgie des Thomasverfahrens. Im wesentlichen Wiedergabe der C. 1932. II. 3610 referierten Arbeit mit einigen ergänzenden Betrachtungen. (Naturwiss. 21. 386—89. 26/5. 1933. Düsseldorf, K.-W.-I. Eisenforsch.)

WENTRUP.

—, Siliciumguβeisen. Schmelzen mit Si-Gehh. zwischen 1,27—6,02% Si, sowie 3,48—2,58% C werden mit verschiedener Wandstärke in trockene u. nasse Formen vergossen. Die mechan. Eige, die Oxydation bei 900% das Wachstum bei Tempp. bis 950% u. das Gefüge der erhaltenen Proben werden untersucht. Aus den Vers.-Ergebnissen werden Folgerungen für die Verwendbarkeit von Si-haltigem Gußeisen bei höheren Tempp. gezogen. (Rev. Fonderie mod. 27. 115—21. 25/4: 1933. Compagn. générale d. conduites d'eau.)

J. E. Hurst, Gußeisen für Nitrierzwecke. (Vgl. C. 1933. I. 2303.) Es wird über die Verwendung von nitrierten Al—Cr-Gußeisensorten, über die Eigg. u. die Gefügeausbldgsolcher nitrierter Gußeisensorten zusammenfassend berichtet. Hierbei handelt es sich um Gußeisen, das sowohl in Sand vergossen als auch nach dem Schleudergußverf. hergestellt worden ist. (Iron Age 131. 776—79. 18/5. 1933. Chesterfield, Sheffield, Sheepbridge Stokes Centrifugal Casting Co.)

G. Dubercet, Nitrierung von Gußeisen. Die Möglichkeiten einer Nitrierung von Gußeisen u. deren prakt. Ausführung werden kurz besprochen. (Rev. Fonderie mod. 27. 152—53. 25/5. 1933.)

Wentrup.

E. Söhnchen, Die Wandstürkenempfindlichkeit von Gußeisen. Der Begriff der Wandstärkenempfindlichkeit wird erläutert u. die Einw. verschiedener Legierungszusätze auf diese dargestellt. Besondere Erwähnung finden die Verff., welche durch Kohlenstoffverminderung die Wandstärkenempfindlichkeit beeinflussen (Lanzverf., Emmelguß, KRUPPscher Sternguß). (Z. ges. Gießereipraxis 54. 25—28: 22/1. 1933.)

Wentrup:

Jean Challansonnet, Konstitution, spontane Graphitisierung und thermische Hysteresis bei titanhaltigen Gußeisensorten mit niedrigem Gesamtkohlenstoffychalt. Es wird über Gefügeuntersa., Bestst. der Brinellhärte u. der Umwandlungstemp. von Gußeisensorten mit 2,3% o. C; 0,9%,0 Si; 0,3% mu. Ti-Gehh. von 0—1,93% berichtet. Es zeigt sich, daß das Gußeisen bis 0,8% weißes Gefüge aufweist, ferner, daß die Härte mit zunehmendem Ti-Geh. stetig abnimmt, weiterhin daß das Gußeisen mit 0,8—1,3% Ti meliertes Gefüge besitzt, wobei die Härte in stärkerem Maße abnimmt, während bei Ti-Gehh. über 1,3% das Gußeisen grau ist, wobei die Härte mit steigendem Ti-Geh. wieder zunimmt. Hinsichtlich der therm. Umwandlungen wird festgestellt, daß die A₁-Umwandlung durch Ti erhöht wird, während die zur Martensitbldg. erforderliche krit. Abkühlungsgeschwindigkeit zunimmt. In dieser Beziehung wirkt Ti ähnlich wie Si, wie überhaupt eine Ähnlichkeit in dem Einfluß dieser beiden Elemente festzustellen ist. Beide begünstigen die Graphitbldg. bei der Erstarrung u. beim Tempern; außerdem vermindern beide die Erscheinung der Hysteresis bei der A₁-Umwandlung. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 194, 283—85, 1932.)

—, Entwicklung der Werkzeugstähle, Schnelldrehstahl. Stellit, Carballoy und Leg. 548. Geschichte, Zus. u. Gleichgewichtsdiagramme der modernen Werkzeugstähle u. ihre Verwendungsmöglichkeit. (Metal Progr. 23. Nr. 2. 29. Febr. 1933.) NIKLAS.

M. R. Chase, Entwicklung von Nickel-Chrom-Molybdänstählen für hochwertige Schmiedestücke. Die Entw. des legierten Stahlgusses für Schmiedestücke mit größerem Querschnitt wird geschildert. Der Zusatz von Mo wirkt sich auf die Eigg. großer Schmiedestücke außerordentlich vorteilhaft aus. Die Beeinflussung der mechan. Eigg. durch Mo wird im einzelnen besprochen u. an Hand der Beschreibung dreier Ni-Cr-Mo-Stahltypen erläutert. (Steel 92. Nr. 20. 23—25. Nr. 21. 23—25. 22/5. 1933.) WENTR.

Peter Bardenheuer, Über die metallurgischen Vorgange beim Siemens Martin-Verfahren. Auf Grund der Unters. einer größeren Zahl von Siemens-Martinofenschmelzungen beschreiben Vff. den Verlauf des Prozesses mit Hilfe von Schaubildern, welche die Anderung der Konzz. des Bades u. der Schlacke wiedergeben. Besondere Berücksichtigung finden hierbei die Rkk. zwischen dem im Bade gel. C u. O₂. Es zeigt sich, daß der O2-Geh. erst höhere Werte annimmt, wenn der C-Geh. unter 0,2-0,30/0 gesunken ist. Die besondere Bedeutung der Temp. für die Rkk. u. die Wichtigkeit des Kochens für die Entgasung des Stahls werden hervorgehoben. Die Verteilung des Mn während des Prozesses, seine Bedeutung für die Verhinderung eines zu hohen O.-Geh. im Bade, die Rückwanderung des Mn aus der Schlacke ins Bad u. die hierfür wichtigen Bedingungen finden besondere Behandlung. Weiterhin wird auf das Verh. des P u. S, sowie des N₂ eingegangen. Der Vorgang der Desoxydation mit Mn führt zumächst zu einer O2-Anreicherung des Stahls, die in der Verschiebung der Gleichgewichtsbedingungen zwischen Bad u. Schlacke ihren Grund hat. Schmelzen, die unter verschiedenen Arbeitsbedingungen hergestellt wurden, werden mit den zuvor geschilderten, n. Schmelzen verglichen. (Stahl u. Eisen 53. 488-96. 11/5. 1933. Düsseldorf, K.-W.-I. Eisenforsch. Ber. Nr. 251 Stahlwerksaussch. Ver. dtscher. Eisenhüttenleute.) WENTR. J. H. Hruska, Fertigmachen von Stahlchargen. Teil IX. (VIII. vgl. C. 1933. II. 116.) Die Gießzeit in Abhängigkeit von der Blockgröße wird diskutiert. (Blast Furnace

Steel Plant 21. 264—65. Mai 1933.)

Torkel Berglund und Arvid Johansson, Die Haltbarkeit von Stahlwerkskokillen. Für die Haltbarkeit von Stahlgußkokillen spielt die Kornfeinheit des Graphits eine wesentliche Bolle. Bei Kokillen von Kuppelöfen beträgt der Si-Geh. zweckmäßig 1,3—1,6%, der Mn-Geh. 0,7—1,0%. Kokillen für Weichstahl können bei sonst günstiger Zus. einen P-Geh. von 0,2% aufweisen, ein S-Geh. von 0,1%, scheint günstig zu wirken. Der Feuchtigkeitsgeh. des Sandes beeinflußt die Haltbarkeit nicht. Glühen bringt keinen Vorteil. Kokillen aus elektr. Öfen mit mehr oder weniger Altmaterialzuschlag u. Kokillen, deren C-Geh. durch Stahlzusatz herabgesetzt ist, sind Kuppelofenkokillen unterlegen, dagegen zeigen Kokillen aus Bessemerroheisen oft sehr gute Lebensdauer. Durch Zers. von Zementit kann die Innenfläche geschädigt werden, auch Wärmespannungen können Rißbldg. verursachen. Stahlkokillen haben sich in einem Fe-Werk bei steigendem Guß u. geringerem C-Geh. des Gußstahls bewährt. (Jernkontorets Ann. 117. 211—43. 1933.)

Bengt Kjerrman und Ivar Bohm, Der Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Härtbarkeit von Stahl. Die Aufheizung zur Härtetemp, soll zweckmäßig in der Hauptsache in etwas reduzierender Atmosphäre erfolgen, dann aber mit einer kurzen oxydierenden Periode abgeschlossen werden, wodurch die entkohlte Schicht wegoxydiert wird. Mischungsverhältnis u. Gasmenge sind wesentliche Faktoren. Bei geringem Verhältnis von Luft: Gas darf die Gasmenge nicht zu niedrig sein, da sonst leicht die Entkohlung zu stark wird. Das bei der Härtung von Kugellagerringen angewandte Verf. wird im einzelnen beschrieben. (Jernkontorets Ann. 117. 243—60. 1933.) R. K. MÜLLER.

Hans Diergarten, Gestufte Härtung zur Vermeidung von Rissen und Erweichungen in Stählen. Die gestufte Härtung gibt eine gleichmäßige Härtung u. gleichmäßiges Makrogefüge. Die untersuchten Stähle, wie Schnelldrehstähle, Cr., Ni-W-Stahl u. Kugellagerstahl, werden von 1300° abgeschreckt in erhitztes Blei von 550°, 320°, in Öl von 20° u. Luft u. Gebläse abgekühlt, die Rockwellhärte wird gemessen. (Metal Progr. 23. Nr. 3. 27—30. März 1933.)

Paul Eddy jr., Flüssige Bäder für Warmbehandlung. Vorteile u. Nachteile verschiedener fl. Bäder für die Warmbehandlung von Stählen, wie Öl u. Bleibäder. Für Einsatzhärtung sind am gebräuchlichsten NaCN-Bäder oder auch Ca(CN), als fl. Schlacke. Allgemeine Eigg. von Salzbädern. Sie werden eingeteilt in Bäder für niedrige, mittlere u. hohe Tempp.; ihre Zus. u. das Temp.-Gebiet, für das sie verwendbar sind, werden angegeben. Beschreibung des Zusammenbaues u. der verschiedenen Arten von Öfen u. der Temp.-Messung in den Bädern. (Iron Age 130. 323. 9 Seiten bis 959.

Norman P. Goss und George L. Clark, Röntgenuntersuchungen von Stahldrähten mittleren Kohlenstoffgehaltes. An einem Stahl mit 0,19% C u. 0,34% C werden an Hand von Röntgenunterss, die Strukturänderungen beim Recken u. nachherigen Glühen verfolgt u. mit den entsprechenden Änderungen der mechan. Eigg. verglichen. (Trans. Amer. Soc. Steel Treat. 20. 471—79. Nov. 1932. Youngstown, Ohio, u. Urbana, Ill.)

G. E. Murray, Die Gewinnung von Zink und Blei aus Hochofenschlacke in Trail, B. C. Vf. behandelt zuerst die bisher bekannten Verff. zur Verflüchtigung von Pb u. Zn aus Schlacken u. schildert dann die Vorverss., die zur Entw. der jetzigen Anlage in Trail, wo die komplexen Pb-Zn-Erze der Sullivanmine verarbeitet werden, geführt haben. Zur Ausführung gelangte ein Verf., bei dem durch unvollkommene Verbrennung von Kohlenstaub CO erzeugt wird, welches das ZnO (neben PbO) reduziert. Das Zn (u. Pb) geht flüchtig. Zur Abscheidung des Flugstaubes der Gase findet eine Dracco-Filteranlage Verwendung. Die Abhitze der Gase wird in Dampfkesseln ausgenutzt. Es folgt eine Beschreibung der Anlage u. ihrer Arbeitsweise im einzelnen. Die Schlacke wird von 3,6% Pb u. 17,6% Zn auf 0,05% Pb u. 3,5% Zn bei 25% Brennstoffzusatz gebracht. (Canad. Min. metallurg. Bull. 1933. 75—103. April.)

Wentrup.

—, Tellurblei. Durch einen Te-Zusatz von ca. 0,07—0,10% kann man sowohl die

—, Tellurblei. Durch einen Te-Zusatz von ca. 0,07—0,100/0 kann man sowohl die Korrosionsbeständigkeit von Pb gegenüber H₂SO₄, als auch die mechan. Eigg. erheblich verbessern. Die Wrkg. ist besonders auf die Ausbldg. eines erheblich feineren Kornes zurückzuführen. Auch Pb-Sn-, Pb-Sb-, Pb-Sb-Cd- u. Pb-Sn-Cd-Legierungen lassen sich durch einen geringen Te-Zusatz verbessern. (Ind. Chemist ehem. Manufacturer 9. 110. 159—60. Mai 1933.)

R. K. MÜLLER.

C. E. Eggenschwiler, Einwirkung von Antimon auf die mechanischen Eigenschaften einer Lagermetallbronze (Cu 80: Sn 10: Pb 10). Einw. der Zulegierung von 0 bis 0,58°/₀ Sb zu einer Lagermetallbronze auf Brinellhärte, Gefüge, Kerbzähigkeit u. Dauerschlagfestigkeit. Außer bei Raumtemp. wurden verschiedene Verss. bei 350 u. 600° F durchgeführt. (Bur. Standards J. Res. 8. 625—34. 1932.) NIKLAS.

J. Arnott, Hochleistungsguβ aus Messing und Bronze. Für die einzelnen Betriebsbeanspruchungen, hin- u. hergehende u. umlaufende Bewegung bei niedriger, mittlerer u. hoher Geschwindigkeit, werden auf Grund technolog. Erwägungen geeignete Legierungen der Messing- u. Bronzeklasse empfohlen. (Metallurgia 7. 185—86. April 1933.)

C. H. Herty jr. und J. E. Conley, Studie über hochmanganhaltige Schlacken in Bezichung zur Verhüttung geringhaltiger Mangdnerze. Die Frage der Verwertung der geringhaltigen Mn-Erze des Cuyuna-Gebictes in Minnesota mit 9,5% Mn, 40—45%, Fe, 6% SiO2 u. 0,23% P führte zur Unters. der Mn-Schlacken. Die Erze wurden zuerst im Hochofen auf ein P-Spiegeleisen verarbeitet, dieses wurde in einem besonderen Herdprozeß zu Stahl u. einer Schlacke mit 55—75% MnO verhüttet, die wieder als Ausgangsmaterial für Ferromangan in den Hochofen kam. Auf Grund von synthet. zusammengesetzten Schlacken wurden die Schmelztempp. u. das Zustandsdiagramm des ternären Systems MnO—FeO—SiO2 festgelegt. In dem Gebiet 10—15% SiO2, 10—15% FeO u. 50—75% MnO wurde kein ternärer eutekt. Punkt erhalten. In hoch MnO-haltigen Schlacken wurde mit Al2O3 als Flußmittel die Red. von MnO bestimmt. (U. S. Dep. Commerce. Bur. Mines. Techn. Paper 1932. Nr. 523. 36 Seiten.)

Jean Matter, Bemerkungen zur thermischen Behandlung von Duraluminium. (Vgl. C. 1933. I. 117.) Für gehärtetes Duraluminium wird die Abhängigkeit der Bruchbelastung von der Glühtemp. (100 bis 400°) u. Glühdauer (2 Minuten bis 25 Stdn.), von der Abkühlungsgeschwindigkeit, sowie von der Dicke des Werkstoffs (bis 25 mm Dicke u. bei Härtung im Luftbad) untersucht. Ferner behandelt Vf. die Abhängigkeit der Bruchbelastung, sowie der Elastizitätsgrenze von der Zeitdauer (0 bis 11 Tage) u. der Temp. (0, 20 u. 100°), bei welcher die Vergütung durch Altern erfolgt. Aus den Ergebnissen, die in Diagrammen dargestellt sind, werden wichtige Folgerungen für die Praxis der Duraluminium-Bearbeitung u. -Vergütung gezogen. (Aciers spée. Met., Alliages 8 (9). 109—12. April 1933.)

István Vitális, Gold., Silber- und Kupfererzbergbau in Recsk. Besprechung der gold- u. silberhaltigen Kupfererzvork. in Recsk (Ungarn). Beschreibung der Aufbereitungsanlage. (Bányaszati kohászati Lapok 66. 145—55. 169—80. 193—201. 3/5. 1933. Sopron [Ungarn] Berg- u. Hüttenmänn. Hochsch. [Orig.: ungar.].) SAIL.

Gilbert Cook, Die Elastiziätsgrenze von Metallen, die einer dreiachsigen Beanspruchung unterworfen werden. Unterss. über die Elastizitätsgrenze von geglühtem Eisendraht bei Torsionsbeanspruchung bei Atmosphärendruck u. bei einem hydrostat. Druck von 21,5 t/in² ergeben keine Erniedrigung der Elastizitätsgrenze. Weitere Unterss. werden an hohlen Zerreißstäben aus 2 Stählen mit 0,21 u. 0,35°/0 C durchgeführt, die einer äußeren Zugspannung u. einer inneren allseitigen Druckspannung unterworfen werden. (Proc. Roy. Soc., London. Ser. A. 137. 559—73. 1932.) EDENS.

Katsutada Sezawa, Innere Dämpfung von schwingenden Metallstäben. Die innere Dämpfung schwingender Metallstäbe aus Al, Duraluminium, Cu u. Messing wird im Vakuum unter 0,0005 mm Hg Druck untersucht. Der dabei ermittelte Koeff. der inneren Zähigkeit beträgt in C. G. S.-Einheiten für Al 5,9—6,8 × 10⁶, für Duraluminium 7,5—8,0 × 10⁶, für Kupfer 9,3—11,6 × 10⁶ u. für Messing 12,7—15,0 × 10⁶. Für verschiedene Schwingungsamplituden ist er verschieden. Auf die Bedeutung des Zusammenhangs zwischen der inneren Dämpfung u. dem Resonanzzustand bei Flugzeugen, Maschinen u. Gebäuden wird hingewiesen. (Nature, London 131. 803. 3/6. 1933. Tokyo, Imp. Univ.)

H. B. Pulsifer, Material zum Kalterhitzen. Gefüge wichtiger als Zusammensetzung. Festigkeitseige, verschiedener Materialien für Bolzenschrauben u. zwar: 0,1% C-Stahl, 0,38% C-Stahl, S. A. E. 3115, S. A. E. 3135, S. A. E. 2330, Rotguß, Everdur, Bronze, Monelmetall. Diese werden in Schliffbildern auf ihr Gefüge untersucht. (Metal Progr. 28. Nr. 3. 13—17. März 1933.)

V. Sallard, Die Herstellung glatter Bleche für Automobilkarosserien. (Technique mod. 24. 743-50. 1/12. 1932.)

EDENS.

M. W. Brewster, Atomare Wasserstoffschweißung mit Schweißapparatur. Verwendungsmöglichkeit dieser Schweißung. Festigkeit von Schweißstellen. Beschreibung der Schweißapparatur. (Iron Age 131. 434—35. 16/3. 1933.)

NIKLAS.

- M. Schlötter, Joachim Korpiun und Werner Burmeister, Über die Abscheidung von Kupfer und Silber aus den Lösungen ihrer Jodide. Cu u. Ag können aus den Lsgg. ihrer Jodide in Alkalijodiden bzw. bromiden in techn. brauchbarer Form elektrolyt. abgeschieden werden. Nicht zu geringe Säurckonz. im Elektrolyten, sowie Kolloidzusatz sind für die Erzielung glatter u. zusammenhängender Ndd. notwendig. Günstige Badzuss. u. Arbeitsbedingungen werden angegeben. Die günstigste Arbeitstemp. ist 40—50°, die Stromausbeute beträgt 96—98°/0 (im Gegensatz zu cyankal. Bädern, bei denen die Stromausbeute viel niedriger ist). Die Metallndd. sind feinkörnig; die Korngröße kann durch Änderung der Badtemp. u. der Stromdichte beeinflußt werden. Ag wird in reiner, weißglänzender Farbe abgeschieden (im Gegensatz zu dem oft gelbweißen Ag aus cyankal. Bädern). Jedoch bei hoher Stromdichte (10 Amp./qdm u. höher) u. niederer Temp. (5° u. weniger) entstehen hellgelbe bis goldfarbene Ndd, da gleichzeitige Abscheidung von Jod u. AgJ erfolgt. Dagegen dürfte Cu kaum völlig jodfrei abgeschieden werden; das Jod kann aber durch Erhitzen auf 400—500° ausgetrieben werden. Ein Teil des gleichzeitig mit Ag bzw. Cu abgeschiedenen Jods bzw. Schwermetalljodids wird unter geringer Gitteraufweitung gel., der andere Teil ist als freies Schwermetalljodid im Metall dispergiert. Bei Ag wird die Gitterkonstante von 4,0775 ± 0,0002 Å des reinen Ag auf 4,0839 ± 0,001 Å (bei einem Geh. an 1,27 Gew.-0/0 Jod) erhöht. (Z. Metallkunde 25. 107—11. Mai 1933. Berlin.) R. GLAUN.
- —, Erhöhung der Lebensdauer der Anlagen in chemischen Betrieben. Über die Verwendung der Verbleiung zum Schutz von Eisen und Stahl. (Chem. Age 28. 242. 18/3. 1933.)

 Edens.
- J. A. M. van Liempt, Der Angriff von Wolfram durch alkalische Ferricyankaliumlösungen. Es wird der Angriff von W durch Gemische von K_3 Fe(CN) $_6$ (350 g + 1000 g W.) u. NaOH-Lsgg. (850 g + 1130 g W.) untersucht, die Kurven gleichen Angriffs werden in ein Dreiecksdiagramm K_3 Fe(CN) $_6$ -NaOH-H $_2$ O eingetragen. Den stärksten Angriff zeigt eine Lsg. von 305 g K_3 Fe(CN) $_6$ u. 44,5 g NaOH in 11 W.; diese Lsg. eignet sich sehr für die metallograph. Ätzung von W-Schliffen u. für rekrystallisierte W-Wendel in Glühlampen. Die Angriffsgleichung lautet:

 $\begin{array}{c} 2~\mathrm{W} + 12~\mathrm{K}_3\mathrm{Fe(CN)_6} + 16~\mathrm{NaOH} \longrightarrow \\ 9~\mathrm{K}_3\mathrm{Fe(CN)_6} + 3~\mathrm{Na_4Fe(CN)_6} + 2~\mathrm{Na_2WO_4} + 8~\mathrm{H_2O}. \\ \text{Auch zur Ätzung von } \textit{Mo} \text{ ist die genannte Lsg. geeignet. (Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52. ([4] 14). 425—27. 15/5. 1933. Eindhoven, Phys.-chem. Lab. der N. V. Philips' Gloeilampenfabr.) \\ R. K. Müller. \end{array}$

G. J. Leiserowitsch und M. I. Gutman, U. S. S. R., Verarbeitung von Schwefelerzen. Die Erze, ihre Aufbereitungsprodd., Kupferstein oder beliebige metallhaltige Stoffe werden im gepulverten Zustande gegebenenfalls unter Zusatz von Flußmitteln in den Schmelzofen mittels Druckluftdüsen in der Weise zerstäubt, daß sie die Oberfläche der am Boden des Ofens angesammelten Schmelze schneiden. (Russ. P. 27192

XV. 2. 40

vom 30/6. 1928, ausg. 31/7. 1932. Russ. PP. 27 193 [Zus.-Pat.] vom 6/3. 1929, ausg. 31/7. 1932 u. 27 194 [Zus.-Pat.] vom 21/11. 1929, ausg. 31/7. 1932.) RICHTER.

Wilhelm Müller, Berlin, Verfahren zur Verdichtung auf Sintertemperatur erhitzter, insbesondere metallischer oder keramischer Massen durch Schleudern in Tiegeln, dad. gck., daß auf die der Schleuderachse zugekehrte Oberfläche des Sinterguts ein Zusatzdruck ausgeübt wird, der z. B. durch Preßluft oder durch ein neutrales bzw. reduzierendes Preßgas erzeugt werden kann oder als Zentrifugaldruck einer auf der Sintermasse aufruhenden Zusatzmasse. Vorteilhaft wird dabei in der Weise verfahren, daß auf das aus Schwermetallearbiden u. zugesetzten Zähmetallen gebildete Sintergemisch eine hohe Säule geschmolzenen Metalls geschichtet wird, das beim Anlassen der Zentrifuge den Zusatzdruck auf das Sintergemisch ausübt. Das als Zusatzmasse dienende Metall wird so gewählt, daß es sich mit der Sinterlegierung nur oberflächlich oder überhaupt nicht legiert. Durch die Überlagerung der von den Schleuderkräften u. dem Zusatzdruck veranlaßten Druckverteilung wird eine große Gleichmäßigkeit des Druckes innerhalb der Sintermasse erzeugt. (D. R. P. 570 813 Kl. 80b vom 7/12. 1930, ausg. 3/6. 1933.)

S. A. Baranow, U. S. S. R., Bearbeitung von weißem Roheisen. Das Roheisen, welches 2,8—3,5%, C, 0,15—0,5%, Si, 0,8—1,6%, Mn u. bis zu 0,05%, S u. P enthält, wird in Formen gegossen, der Block langsam u. vorsichtig in bezug auf Oxydation auf 1000—1050% erhitzt, vorsichtig bei dieser Temp. zunächst auf der Breitseite unter Abkühlung bis auf 750—800% u. dann auf der Schmalseite gehämmert. (Russ. P. 28 020 vom 11/8, 1931, ausg. 31/10, 1932.)

Poldina Hut, Prag, Behandeln von nichtrostendem Stahl, z. B. von Kanonenstahl, insbesondere von Chromstahl, mit warmen wss. Lsgg. von Na₂SO₃, NaIISO₃ oder Polythionaten, unter vorangehender Oxydation in FeCl₃-Lsg. (Tschechosl. P. 41 466 vom 4/2. 1931, ausg. 10/11. 1932.)

A. I. Rasinkow und R. I. Schestonalow, U. S. S. R., Cr-Mn-Legierung, insbesondere für Werkzeuge, bestehend aus 18—25% Cr, 15—20% Mn, 8—11% C, 1 bis 3% in. der Rest Fc. (Russ. P. 28016 vom 26/5. 1930, ausg. 31/10. 1932.) RICHTER.

Deutsche Nico-Metall-G. m. b. H., Dortmund, Bleireiche Legierung, enthaltend 4—14%, Sb, 5—20%, Sn, 0,5—2,5%, As, 0,5—3%, Cd, wenig P, Rest Pb. (Tschechosl P. 41 512 vom 27/9. 1928, ausg. 10/11. 1932.)

SCHÖNFELD.

Jan Czochralski, Polen, Korrosionsbeständige Legierungen, enthaltend neben Alkali- u. Erdalkalimetallen bis zu 2% be u. Hg. Die Legierung besteht z. B. aus 0,6% Mg, Ca, Ba, 0,6% K, Na, 0,05% Rb, Li, 0,03% Be u. Hg, Rest Pb. (Poln. P. 16 254 vom 29/10. 1930, ausg. 20/7. 1932.)

Zakłady Hohenlohego Hohenlohe-Werke Sp. Akc., Polen, Cadmium aus Zinkstaub. Der Zn-Staub wird in Brikettform in einer Muffel auf 778—930° erhitzt. (Poln. P. 16 100 vom 15/5. 1930, ausg. 20/6. 1932.)

Schönfeld.

W. D. Romanow, U. S. S. R., Verfahren zum Auftragen von harten Metallcarbiden auf Gegenstände aus Eisen oder Eisenlegierungen. Die Gegenstände werden vor dem Überziehen mit den Metallcarbiden mit Kohlepulver bestreut u. erhitzt. (Russ. P. 28 017 vom 11/10. 1931, ausg. 31/10. 1932.)

Linde Air Products Co., New York, übert. von: Samuel Richard Oldham, Chicago, Behandlung der Oberflächen von Metallgußstücken, die einer Warmverarbeitung unterworfen werden sollen. Zur Entfernung der Gußnaht u. anderer störender Erhöhungen erhitzt man die zu behandelnden Stellen mittels einer Flamme auf hohe Tempp. u. richtet gleichzeitig oder später einen Strom eines oxydierenden Gases, z. B. O₂, auf die erhitzte Stelle. Das Metall verbrennt u. das gebildete Oxyd wird von dem Gas weggeblasen. (E. P. 388 639 vom 22/6. 1932, ausg. 23/3. 1933. A. Prior. 10/7. 1931.)

Franciszek Balcerzak, Polen, Schweißelektrode. Sie besteht aus einem ungeglühten Eisendraht, der mit einer Cu-Schicht überzogen u. einer aus Wasserglas, Kreide, Graphit, feuerfestem Ton u. Kaolin bestehenden Isolierschicht versehen ist. (Poln. P. 16 327 vom 3/2. 1930, ausg. 20/9. 1932.)

Société des Automobiles Chenard et Walcker, Frankreich, Schweißmasse. Die auf die zu verschweißenden Metallflächen aufzubringende u. für alle Metalle anwendbare M. soll eine Oxydation u. die Bldg. von giftigen Dämpfen verhindern. Sie wird hergestellt, indem unter n. Temp. Phosphorsäure mit einem inerten organ. Stoff (Fettsäure) vermischt wird. Als solcher ist z. B. zerriebene Stearinsäure, in Äthyl-

alkohol gel. Stearinsäure, Palmitinsäure oder Laurinsäure geeignet. (F. P. 743 202 vom 31/12. 1931, ausg. 27/3. 1933.)

Grasselli Chemical Co., Cleveland, übert. von: Ralph E. Lawrence, Wickliffe, V. St. A., Metallsparbeizmittel. Man kondensiert Chinaalkaloide, wie Chinin, Cinchonin, Chinidin mit Thiuramsulfiden durch Verschmelzen bei erhöhter Temp. (130° während 15—20 Min.); z. B. verwendet man Tetramethylthiurammono- oder -disulfid. Die Prodd., meist amorphe, harzartige Massen ohne bestimmten F., sind l. in organ. Lösungsmm. u. werden in H₂SO₄, HCl oder CH₃COOH als Sparbeizmittel verwendet. (A. P. 1905 915 vom 19/12. 1931, ausg. 25/4. 1933.)

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Verfahren zum kontinuierlichen Entfetten von Metallgegenständen mit leicht flüchtigen Lösungsmitteln. Die Gegenstände werden zunächst bei n. Temp. mit fl. Lösungsm., z. B. Trichloräthylen, behandelt u. anschließend mittels einer Schnecke in eine Atmosphäre von Lösungsm.-Dampf gebracht. Im oberen Teil dieses Raumes befindet sich eine Kühlschlange, die ständig frisch kondensiertes Lösungsm. auf die kontinuierlich durchwandernden Metallteile tropfen läßt. Auf diese Weise wird eine restlose Reinigung von Fett erreicht. (F. P. 743 055 vom 22/9. 1932, ausg. 23/3. 1933. E. Prior. 24/9. 1931.)

BRAUNS.

Soc. des Produits et Appareils Ménagers und Jechiel Fisz, Frankreich, Entfetten von Metallen durch Elektrolyse. Die Metalle werden in ein Bad, welches Na₃PO₄ oder K₃PO₄ gel. enthält, getaucht u. der Strom wird durchgeschickt. Die an der Kathode sich bildende NaOH verseift sofort die Fette bzw. Öle, die sich oben abscheiden. Der entstehende Wasserstoff begünstigt die Bldg. einer Ölemulsion. (F. P. 743 767 vom 7/10. 1932, ausg. 6/4. 1933.)

Karl Deligren, Schweden, Verfahren zum Überziehen von Eisen oder Stahl mit Aluminium durch Eintauchen erst in ein Bad mit geschmolzenen Salzen, wie ZnCl₂, u. dann in geschmolzenes Al. Die Erfindung liegt darin, daß die Gegenstände während des gesamten Arbeitsganges u. beim Abkühlen sich in einem luftfreien, von reduzierten Gasen erfüllten Raume befinden. Als solche Gase sind Wasserstoff u. Leuchtgas genannt. (F. P. 743 843 vom 10/10. 1932, ausg. 7/4. 1933. D. Priorr. 23/10. 1931 u. 13/6. 1932.)

A.I. Rabiner, U.S.S.R., Verfahren zum einseitigen Überziehen von Eisenblechtafeln mit Sn, Zn, Pb o. dgl. Die Eisenblechtafeln werden zunächst von beiden Seiten in üblicher Weise mit den Metallen überzogen, darauf wird eine Seite mit einer Lackoder Wachsschicht versehen u. die Metalle von der anderen Seite auf galvan. Wege entfernt. (Russ. P. 28088 vom 5/10. 1931, ausg. 31/10. 1932.)

A. G. Rodionow, U. S. S. R., Verfahren zum galvanischen Niederschlagen von Arsen auf Gegenstände aus Cu, Messing o. dgl. Als Elektrolytfl. wird eine Lsg. von Arsensäure unter Zusatz von NaCl oder KCl verwendet. (Russ. P. 27546 vom 19/9. 1927, ausg. 31/8. 1932.)

City Auto Stamping Co., U. S. A., Aufbringen eines Kupfer-Zinnüberzuges durch Elektrolyse. Beispiel für die Badzus.: Im Liter sind enthalten 10—70 g Cu(CN)₂, 10—70 g Na₂SnO₃, 5—60 g NaCN u. 0—30 g NaOH. Überzogen werden Metalle aller Art, z. B. Fe, Stahl, Ni, Ag usw. Die Zus. des Überzuges beträgt etwa 80—87°/₀ Cu u. 20—13°/₀ Sn. (F. P. 743 797 vom 8/10. 1932, ausg. 6/4. 1933. A. Prior. 19/10. 1931.)

É. M. Linnik, U. S. S. R., Verfahren zum Verzinken durch Zerstäuben, dad. gek., daß zwecks Vermeidung der Verstopfung der Zerstäuberdüsen dem Zn eine geringe Menge Al zugesetzt wird. (Russ. P. 28 137 vom 9/7. 1931, ausg. 31/10. 1932.) RICHTER.

S. A. Grosnitzki, U. S. S. R., Verfahren zum Entfernen des Zinns von Metallgegenständen. Die Gegenstände werden bis zur dunkeln Rotglut erhitzt u. in gepulvertes NH₄Cl eingetaucht. (Russ. P. 28015 vom 26/8. 1931, ausg. 31/10. 1932.)

Issar Budowski, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Versilberungsmitteln für Anreibeversilberung, 1. dad. gek., daß den bekannten Versilberungslegg. die Oberflächenspannung derselben herabsetzende Netzmittel, die aber mit den Silberverbb. nicht reagieren, z. B. rieinussulfosaures Natron, Glutinkörper, zugesetzt werden. — Durch derartige Zusätze werden gleichmäßige Silberndd. aus reduktionsfähigen Silberslegg. abgeschieden. Beispiel: 1,7 g AgNO₃; 1 g Salmiak; 2,5 g Thiosulfat; 10 g CaCO₃; 1 g rieinusölsulfosaures Natron u. 100 g W. (D. R. P. 561 857 Kl. 48 a vom 8/1. 1931, ausg. 27/5. 1933.)

BRAUNS.

40*

Johnson, Matthey & Co. Ltd., übert. von: Alan Richard Powell, Emyr Conwy Davies und Arthur William Scott, London, Bāder zum Aufbringen von Platin durch Elektrolyse. Zwecks Herst. stabiler Platinbäder werden 150 Unzen Na₂PtCl₆·6 H₂O in 2 Gallonen h. W. gel. u. mit 3 Gallonen h. W., welches 15 Unzen NaOH enthält, gemischt. Schließlich werden 135 Unzen festes NaOH zugefügt u. mit 15 Gallonen k. W. verd. Nach 3—4-std. Kochen geht die Farbe von orange in gelb über. Nach Abkühlen auf 20° werden 10—15 Gallonen A. zugefügt. Es entsteht ein feiner Nd. von krystallinem Natriumhexahydroplatinat. Die Krystalle werden abfiltriert, ausgewaschen u. bei 40° getrocknet. Von diesem Salz werden 27 Unzen in einer w. wss. Lsg. von 7,5 Unzen NaOH in 7,5 Gallonen W. gel. u. mit einer Lsg. von 45 Unzen Na₂SO₄ in 10 Gallonen W. gemischt. Das entstandene Bad enthält dann etwa 1°/₀ Pt. (A. P. 1906 178 vom 23/1. 1932, ausg. 25/4. 1933. E. Prior. 14/10. 1931.)

Max Schied, Ausschuß in der Metallgießerei. Ursachen u. Beseitigg. Berlin: Elsner Verlagsges. 1933. (91 S.) 8°. Lw. M. 4.50.

Nickel-Handbuch, hrsg. vom Nickel-Informationsbüro. Leitung: M. Waehleet. Nickel-Chrom. 2. Teil. Hitzebeständige Nickellegierungen. Frankfurt a. M.: Nickel-Informat.-Büro 1933. (38 S.) 8°.

IX. Organische Industrie.

- G. O. Morrison und T. P. Gladstone Shaw, Neue Produkte aus Acetylen. Canadische Methoden zur Darstellung von Äthylidendiacetat und Vinylacetat. (Chem. Trade J. chem. Engr. 92. 415—16. 26/5. 1933. C. 1933. II. 131.) R. K. MÜLLER.
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Organische Reaktionen. Halogenierungen, Kondensationen usw. werden in wasserfreien fl. Alkyl- oder Cycloalkylschwefelsäuren, wie Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Amylschwefelsäure oder Cyclohexanolschwefelsäureester, die ein gutes Lösungs- oder Dispergiervermögen gegenüber einer ganzen Anzahl organ. Substanzen aufweisen, ausgeführt. Diese Mittel bieten gegenüber der sonst oft gebräuchlichen Schwefelsäure mancherlei Vorzüge; so bilden sie im Gegensatz zur Schwefelsäure mit gewissen Substanzen keine wl. Sulfate, wirken nicht sulfonierend, zeigen ein größeres Lösungsvermögen u. brauchen daher nur in wesentlich geringeren Mengen angewendet zu werden. Da sie weiterhin HBr in beträchtlichem Maße lösen, kann bei Bromierungen in einem der obigen Medien in Ggw. von Oxydationsmitteln fast das gesamte Brom für die Substitution nutzbar gemacht werden, da HBr-Verluste weniger zu befürchten sind. Z. B. werden 456 Teile Isodibenzanthron in 2000 Teilen Äthylschwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. mit 160 Teilen Cl., behandelt. Beim Eingießen der Rk. Masse in W. fällt Dichlorisodibenzanthron aus. Ebenso können nach dem Verf. z. B. 4,4'-Dichlorindigo zu 4,4'-Dichlor-5,5'-dibromindigo, Indigo zu 5,5'-Dibromindigo bromiert, Indigo zu Monochlorindigo, Benzanthron zu Monochlorbenzanthron chloriert werden. Ferner kann in Äthylschwefelsäure die Kondensation von Phenol mit Phthalsäureanhydrid zu Phenolphthalein, in Methylschwefelsäure 2,4,6-Trichloranilin mit Hilfe von Amylnitrit diazotiert, Benzochinon mit Essigsäureanhydrid in Oxyhydrochinontriacetat übergeführt werden. (F. P. 744 205 vom 15/10. 1932, ausg. 15/4. 1933. D. Prior. 20/10. 1931.) R. HERBST.
- E. I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware, V. St. A., Herstellung von Alkylhalogeniden. Dialkyläther werden mit Halogenwasserstoff in Ggw. von W.-Dampf bei Tempp. zwischen 260 u. 400°, jedoch vorteilhaft zwischen 300 u. 370°, über einem dehydratisierend wirkenden Katalysator zweckmäßig unter erhöhtem Druck zwischen 15 u. 20 at zur Rk. gebracht. Als Katalysatoren eignen sich hierfür Oxyde, Hydroxyde u. Salze mit sauerstoffhaltigen Säuren von Metallen der 3. oder 4. Gruppe des period. Systems der Elemente, wie des Th, Zr, Ti oder Al. Namentlich kommen solche Verbb. in Betracht, die die Dehydratation von Alkoholen zu bewirken vermögen, also beispielsweise entwässertes Al-Sulfat oder Al₂O₃, das unter Zusatz von Bindemitteln, wie Wasserglas zu haltbaren Kugeln geformt ist. Z. B. werden Dämpfe von Salzsäure vom spezif. Gewicht 1,2 u. Diäthyläther im Vol.-Verhältnis 12: 7 bei 360° über Al-Oxyd geleitet. Die Rk.-Dämpfe werden zunächst mit W. gekühlt, dann mit Alkalilauge gewaschen, mit H₂SO₄ getrocknet u. schließlich mit Salzsohle kondensiert. Es wird Åthylchlorid in einer Ausbeute von cs. 50°/0 erhalten. (E. P. 390 209 vom 2/10. 1931, ausg. 27/4. 1933. A. Prior. 2/10. 1930.)

Ruhrchemie Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Chlorkohlenwasserstoffen. An Stelle von angereichertem Acetylen wird ein Gasgemisch, das neben Acetylen große Mengen H, enthält, wie es beispielsweise bei der therm. Behandlung oder Behandlung im elektr. Lichtbogen des Methans anfällt, in der üblichen Weise in Ggw. von Katalysatoren, z. B. eines Fe-Katalysators, bei ca. 200° mit Cl, behandelt. So kann der Chlorbehandlung eine Gasmischung aus 12°/, Acetylen, 40°/, H2, 20°/, Methan sowie CO u. N3 mit Erfolg unterworfen werden, so daß 90°/, des Acetylens in Tetrachloräthan übergeführt werden, während überraschenderweise nur 1 oder 2°/, des H, zu HCl gebunden werden. (F. P. 743 778 vom 7/10. 1932, ausg. 6/4. 1933. D. Prior. 13/11. 1931.)

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Stabilisieren flüssiger Chlorkohlen-wasserstoffe. Fl. aliphat. Chlor-KW-stoffen, wie Dichlorathylen, Trichlorathylen, Perchlorathylen, Tetrachlorathan, Pentachlorathan werden in 0,1% nicht übersteigenden Mengen Alkylamine, vorzugsweise solche, die einen vom Chlor-KW-stoff nicht wesentlich verschiedenen Kp. besitzen, gegebenenfalls zugleich mit geringen Mengen von Stoffen mit alkal. Rk. zugesetzt. Beispielsweise kann Trichlorathylen mit Vorteil mit Hilfe von Triäthylamin stabilisiert werden. (F. P. 744 128 vom 13/10. 1932, ausg. 12/4. 1933. E. Prior. 14/10. 1931.)

ausg. 12/4. 1933. E. Prior. 14/10. 1931.)

E. I. Du Pont de Nemours & Co., V. St. A., Herstellung von acyclischen Fluor-kohlenwasserstoffen. Halogenierte acycl. KW-stoffe, deren Halogen ein höheres At. Gew. als 19 besitzt, werden mit Metallfluoriden gegebenenfalls in Ggw. von Verbb. des Sb mit Ausnahme der Sb-Fluorverbb. oder von NH, Cl in Rk. gebracht. Als Metallfluoride kommen neben Bi-Fluorid die Fluoride der Metalle der 1., 2., 4. u. 8. Gruppe des period. Systems der Elemente in Betracht. Bei Mitverwendung von Sb-Verbb. kann eine zusätzliche Anwendung von gasförmigem Cl₂ erfolgen. Unter Beobachtung dieser letzteren findet bei Gebrauch von Olefinen an Stelle halogenierter KW-stoffe als Ausgangsstoffe gleichzeitig Chlorierung u. Fluorierung statt. Die Rk.-Prodd. können fraktioniert kondensiert oder nach der Kondensation fraktioniert dest. werden. Z. B. wird CCl, in einem Kontaktraum von 40 mm Durchmesser u. 22 cm Länge mit 175 g von gefälltem CaF, bei 500° in Berührung gebracht, wobei nach 61/2 Stdn. 50 ccm. Destillat erhalten werden, das etwas oberhalb — 30° zu sieden beginnt u. von dem mehr als die Hälfte unterhalb — 10° sd. Das Hauptprod. ist mithin CF_2Cl_2 . — Oder eine Mischung aus 500 Teilen Pb-Fluorid, 375 Teilen SbCl3 u. 625 Teilen CCl, wird unter Rühren auf ca. 80° erhitzt, worauf während 4-7 Stdn. ein langsamer Cl2-Strom eingeleitet wird. Die abziehenden Dämpfe werden durch angewärmte Natronlauge u. dann über festes KOH geführt u. schließlich bei - 50° kondensiert. Durch Fraktionierung werden OFCl3 u. CF2Cl2 erhalten. (F. P. 730 874 vom 22/7. 1931, ausg. 25/8. 1932. A. Prior. 23/7. 1930.) R. HERBST.

Institut für Physikalische Grundlagen der Medizin, Frankfurt a. M., Herstellung von Acetylen. Man leitet Kohlenwasserstoffe in einer Kammer durch einen elektr. Lichtbogen bei 76 bis 400 mm Unterdruck, so daß sich eine Kontraktion der positiven Kolonne bildet. Man leitet z. B. Leuchtgas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1,37 l die Stde. bei einem Druck von 80 mm Hg durch einen Lichtbogen von 30 Milliamp. Intensität u. einer Spannung von 5400 V u. einer Phasendifferenz von $\cos \varphi = 1$ u. erhält bei einem Energieverbrauch von 162 Watt u. einem Elektrodenabstand von 15 cm eine Ausbeute von Acetylen, die 8,9 kWh je cbm C_2H_2 beträgt. (F. P. 740 062 vom 18/7. 1932, ausg. 20/1. 1933. D. Prior. 17/7. 1931.) DERSIN.

Henkel & Co. G. m. b. H., Deutschland, Herstellung von Alkoholen. Gemischte Anhydride von Carbonsäuren mit anorgan. Sauerstoffsäuren, wie Borsäure u. Kieselsäure, werden in Ggw. geeigneter Katalysatoren bei höheren Tempp. in der Dampfphase oder unter Anwendung höherer Drucke mit Wasserstoff oder solchen enthaltenden Gasen zu den den Carbonsäuren entsprechenden Alkoholen reduziert. Z. B. werden 180 Gewichtsteile Borsäurestearinsäureanhydrid vom F. 71° u. 18 Gewichtsteile Cu-Chromit in einem Autoklaven bei 250° u. 178 at mit H₂ behandelt. Nach 20 Min. bleibt der Druck konstant. Nach dem Abkühlen wird vom Katalysator abfiltriert u. im Vakuum dest., wobei 94°/0 des Filtrats unter 13—14 mm bei 206—208° übergehen. Das Destillat besteht aus Octadecylalkohol (F. 58°). Nach dem Verf. werden weiterhin aus Borsäurelaurinsäureanhydrid Dodecylalkohol, aus Kieselsäurestearinsäureanhydrid Octadecylalkohol, aus Borsäure oder Kieselsäurecocosölfettsäurenanhydrid eine Mischung aus höheren Alkoholen mit der Acetylzahl 241,6 erhalten. (F. P. 743 358 vom 27/9. 1932, ausg. 30/3. 1933. D. Prior. 14/11. 1931.)

N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Gewinnung von reinen Alkoholen aus Olefinen. Die bei der Hydrolyse von durch Absorption von Olefinen in Schwefelsäure erzeugten Alkylschwefelsäuren erhaltenen wss. Alkoholdestillate werden gänzlich oder nahezu vollkommen entwässert, worauf durch Dest. die reinen Alkohole isoliert werden. Diese sind frei von unangenehmen Fremdgerüchen, die durch Polymerisationsprodd. sonst hervorgerufen werden, u. entsprechen den höchsten techn. Anforderungen; z. B. sind die so gewonnenen Alkohole auch für die Herst. von Parfümen geeignet. Die Polymerisationsprodd., die mit Alkohol u. W. ein azeotropes Gemisch bilden, lassen sich durch Dest. nach Fortnahme des W. vom Alkohol trennen. Die Entwässerung kann durch azeotrope Dest. unter Verwendung geeigneter Hilfsfll., wie Toluol. Xylol usw., oder mit Hilfe von W. aufnehmenden Mitteln, wie entwässertem Cu-Sulfat, CaO, CaCl₂ usw., erfolgen. Es ist jedoch zu beachten, daß K₂CO₃ eine hinreichende Wrkg. nicht ausübt. In den angeführten Beispielen wird die Gewinnung von reinem Isopropylalkohol beschrieben. (F. P. 744 119 vom 13/10. 1932, ausg. 12/4. 1933. Holl. Prior. 21/10. 1931.) R. HERBST.

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Herstellung von geruchsreinen Alkoholen. Zwecks Entfernung unangenehm riechender Polymerisationsprodd. werden die mit W. verd. Reaktionsfll. der Absorption von Olefinen in Schwefelsäure, gegebenenfalls nach vorangegangener Hydrolyse oder Neutralisation oder die daraus gewonnenen wss. Alkohole mit Edeleanuextrakt oder ähnlichen aus Mineralölen oder Mineralölfraktionen gewonnenen Extrakten extrahiert. Z.B. werden 2501 Alkylschwefelsäure, erhalten durch Absorption mit $1^1/_2$ Mol Propylen in 1 Mol $\mathrm{H_2SO_4}$ von $96^0/_0$, mit 5 Teilen W. verd., zweeks Hydrolyse ca. 1 Stde. auf ca. 80^0 erhitzt, dann durch Stehenlassen abgekühlt u. darauf dreimal mit je 25 l Edeleanuextrakt von einer Leucht-ölfraktion ausgeschüttelt. Die behandelte Fl. wird nun fraktioniert dest., wobei bei 80° ein konstant sd. Gemisch von Isopropylalkohol u. W. übergeht. Dasselbe wird mit Pottasche getrocknet u. ergibt bei nochmaliger Dest. einen geruchsreinen Isopropylalkohol. Naturgemäß ist es von Vorteil, solche Extrakte zu benutzen, deren Kpp. von denen der zu gewinnenden Alkohole hinreichend weit entfernt liegen. (F. P. 743 860

vom 10/10. 1932, ausg. 7/4. 1933. Holl. Prior. 17/10. 1931.) R. HERBST.

A. O. Smith Corp., V. St. A., Herstellung von Butylalkohol und Aceton. Sterilisierte Maischen, die 2—50/0 zuckerhaltiges Material enthalten, werden bei einem p_H von ca. 4,2—6,7 u. einer Temp. von ca. 36° mit einer Kultur anaerober Bakterien, die sich im Ackerboden u. in der Kartoffel vorfinden, u. mit dem Namen "Clostridium-Saccharobutyl-Acetonicum" bezeichnet werden, vergoren. Stärkehaltige Stoffe werden durch diesen Bacillus nicht vergoren; seine Sporen sind sehr hitzebeständig u. widerstehen in cinem Medium mit einer Wasserstoffionenkonz. pH = 4,3-4,5 einer Erhitzung auf ca. 85° während einer Dauer von 15 Min. Auf diese Eig. gründet sich die Reindarst, von Kulturen des obigen Bacillus. Als Nährstoffe werden der Maische gegebenenfalls organ. oder anorgan. Stickstoffverbb. zugesetzt. Z. B. wird eine Maische aus 150 l W., 10 kg dunkler Rohrzuckermelasse, 400 g Maismehlkleber, 40 g Ammoniumsulfat, 45 ccm ¹/₁-n. Milehsäure durch 1-std. Kochen sterilisiert u. alsdann mit einer Kultur obiger Bakterien geimpft. Nach einer Gärzeit von 60 Stdn. sind ca. 65% des Zuckers verbraucht u. $24^{\circ}/_{0}$ des Gewichts des Ausgangszuckers eines Gemisches von $64,1^{\circ}/_{0}$ n-Butylakhol u. ca. $35,9^{\circ}/_{0}$ Acelon entstanden. A. ist dabei fast nicht gebildet worden. (F. P. 742 206 vom 30/7. 1932, ausg. 2/3. 1933. A. Prior. 6/8. 1931.)

N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij, Holland, Herstellung von Olefinderivaten. Olefine, die durch Hydratisierung tertiäre Alkohole ergeben, werden unterhalb 150°, zweckmäßig unterhalb 100° in Ggw. von Säuren, wie Schwefelsäure, Sulfonsäuren, oder Metallehloriden, wie AlCl₃, mit einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen, die mindestens eine freie Hydroxylgruppe enthalten, in Rk. gebracht, wobei beispiels-

weise gemäß der allgemeinen Formel: $R \cdot OH + \frac{R'}{R'} > C = C < \frac{R''}{R''} \longrightarrow \frac{R'}{R'} > COR - CH < \frac{R''}{R''},$

in der R' = unter sich gleiche oder verschiedene Alkyle, R" = unter sich gleiche oder verschiedene Alkyle oder Wasserstoff u. R. OH = primärer oder sekundärer Alkohol oder auch ein Phenol, gemischte Äther entstehen. Bei Verwendung eines Gemisches von tertiären u. sekundären Olefinen kann dabei bei einer Temp. gearbeitet werden, bei der die letzteren in wesentlichem Maße nicht in Rk. treten. Z. B. werden 400 ccm Isopropylalkohol, 20 ccm konz. H₂SO₄ u. 164 g Isobutylen 4 Stdn. lang unter Rühren auf 75° erhitzt. Es werden 111 g Isopropyl-tert.-butyläther erhalten. In entsprechender Weise entstehen aus Methanol u. Isobutylen Methyl-tert.-butyläther, aus Isobutylen sek.-Butyl-tert.-butyläther, aus Isopropylalkohol u. tert. Amylen Isopropyl-tert.-amyläther, aus Methanol u. tert. Hexylenen isomere Methyl-tert.-hexyläther, aus Äthylenglykol u. tert. Butylen Mono- u. Di-tert.-butyläther des Äthylenglykols (Monoāther: Kp. $_{760}$ 152,5°, D. $_{20}^{20}$ 0,8970; Diäther: Kp. $_{45}$ 87°, Kp. $_{12}$ 62°, D. $_{20}^{20}$ 0,826), aus Monomethyl-, Monoāthyl- oder Mono-n-butyläther des Äthylenglykols u. tert. Butylen tert.-Butylmethyläther (Kp. $_{700}$ 131—132°, D. $_{20}^{20}$ 0,8399), tert.-Butyläthyläther (Kp. $_{700}$ 147,5°, D. $_{20}^{20}$ 0,8311), tert.-Butyl-n-butyläther des Äthylenglykols (Kp. $_{20}$ 83,4°, D. $_{20}^{20}$ 0,8317), aus Diäthylenglykol u. tert. Butylen den Mono-tert.-butyläther des Diäthylenglykols (Kp. $_{20}$ 3,34°, D. $_{20}^{20}$ 0,8317), aus Diäthylenglykol u. tert. Butylen den Mono-tert.-butyläther des Diäthylenglykols (Kp. $_{20}$ 3,34°, D. $_{20}^{20}$ 0,8993). (F. P. 739 266 vom 29/6. 1932, ausg. 9/1. 1933. A. Priorr. 29/6. 1931, 17/11. 1931 u. 28/12. 1931.)

Soc. Française de Catalyse Généralisée, Frankreich, Herstellung von Äthylenglykol. Das Verf. gemäß F. P. 729 952 (s. u.) u. F. P. 41 484 (C. 1933. I. 2171) zur Oxydation von Äthylen zu Äthylenoxyd bzw. Äthylenglykol in Ggw. von Katalysatoren u.
W. u. gegebenenfalls H₂ mit Luft wird verbessert, wenn man als Katalysatoren mit
kleinen Mengen Au, Cu u. Fe aktiviertes Ag oder die Metalle Au, Cu u. Fe für sich oder
in Mischung benutzt, dem Rk.-Gemisch CO₂ zuführt zwecks Steigerung seines Partialdruckes u. Hintanhaltung seiner Bldg. als Oxydationsnebenprod. u. unter vermindertem
Druck arbeitet. (F. P. 41 810 vom 19/12. 1931, ausg. 21/4. 1933. Zus. zu F. P. 729 952;
C. 1932. II. 2107.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Brodersen, Dessau), Herstellung von Schwefelsäureestern höherer Alkohole. Abänderung des Verf. gemäß D. R. P. 558 296 (s. u.), dad. gek., daß man in Ggw. organ. Basen arbeitet. — Z. B. werden 150 Teile Stearylalkohol mit 60 Teilen Amidosulfonsäure u. 5 Teilen Pyridin unter Rühren auf 110—120° erhitzt. Die Umsetzung ist bereits nach 1 Stde. beendet u. verläuft mithin wesentlich schneller als bei Abwesenheit der organ. Base. An Stelle von Pyridin können mit ähnlichem Erfolge Äthanolamin, Triäthanolamin, Dipropanolamin, Diäthylanilin usw. verwendet werden. (D. R. P. 564 760 Kl. 120 vom 7/10. 1930, ausg. 23/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 558 296; C. 1932. II. 2724.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Brodersen und Matthias Quaedvlieg, Dessau), Herstellung von Schwefelsäureestern höherer Alkohole. Abänderung des Verf. gemäß 558 296 (s. u.), dad. gek., daß man die Alkohole mit organ. Sulfaminsäuren oder ihren Salzen behandelt. — Z. B. werden 270 Teile Stearylalkohol mit 180 Teile at 4-Methylphenylsulfaminsäure bei 110° einige Stdn. verrührt. Es werden 450 Teile eines wasserlöslichen Prod. erhalten, das offenbar das Salz aus dem sauren Stearylsulfat u. p-Toluidin darstellt. Bei Verwendung von p-toluidinsulfaminsaurem Ammonium verläuft die Rk. in der gleichen Weise. (D. R. P. 565 040 Kl. 120 vom 7/9. 1930, ausg. 25/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 558 296; C. 1932. 11. 2724.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Karl Brodersen und Matthias Quaedvlieg, Dessau), Herstellung von Schwefelsäureestern von Alkoholen, dad. gek., daß man in Abänderung des Verf. gemäß D. R. P. 558 296 (s. u.) Alkohole, deren C-Kette durch Atome anderer Art unterbrochen ist, mit Amidosulfonsäure oder ihren Salzen mit organ. Basen behandelt. — Als Ausgangsstoffe kommen also Äther, Ester, Amine, Säureamide, die Oxygruppen enthalten, wie z. B. Monocarbonsäureester des Glycerins u. Polyglycerins, Alkylglycerinäther, Fettsäureoxyalkylamide usw., in Betracht. Z. B. werden 15 Teile Lauryloxäthylamid, 75 Teile Pyridin u. 9 Teile Amidosulfonsäure 3 Stdn. unter Rühren auf 80—100° erwärmt. Nach dem Abdest. des Pyridins erhält man den Schwefelsäureester des Lauryloxäthylamids. Ebenso können nach dem Verf. Glykolmonocetyläther u. Cocosfettsäureoxyäthylamid in die Schwefelsäureester übergeführt werden. (D. R. P. 565 898 Kl. 120 vom 25/12. 1930, ausg. 15/12. 1932. Zus. zu D. R. P. 558 296; C. 1932. 11. 2724.)

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Frankfurt a. M. (Erfinder: Hans Walter und Hermann Schulz, Mainz-Mombach), Herstellung von Aceton aus Acetylen durch Überleiten von Acetylen u. W.-Dampf über Katalysatoren, gek. durch Verwendung eines Kontaktträgers aus poröser Kohle, welche mit einer eisenfreien Katalysatormasse imprägniert oder überzogen ist. — Z. B. wird bei 90°

mit W.-Dampf gesätt. Acetylen durch ein auf 400—410° erhitztes Kontaktrohr aus Al geleitet, in dem sieh ein Katalysator befindet, der durch Imprägnieren von 200 g hochakt. Kohle mit einer wss. Lsg. von 35 g Zn-Acetat u. 10 g Mn-Acetat u. darauffolgendes Trocknen hergestellt wurde. Das erhaltene Kondensat besteht fast nur aus Aceton u. W., während die gasförmigen Prodd. CO₂, H₂ u. nur sehr wenig Acetylen einthalten. Die Ausbeuten an Aceton betragen durchschnittlich 90%. Als Kontaktmassen eignen sich für das Verf. überdies noch Knochenkohle, Koks, Blutkohle, Holzkohle, die beispielsweise mit Verbb. des Cd u. Cr, mit Th-Oxyd, Wolframsäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure imprägniert sind. Diese Kontakte haben in ihrer Wirksamkeit bei Ausübung des Verf. nach 2-wöchiger Arbeit noch nicht merklich nachgelassen. (D. R. P. 577 705 Kl. 120 vom 31/10. 1929, ausg. 3/6. 1933.)

R. HERBST.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Flemming,

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Walter Flemming, Ludwigshafen a. Rh., und Horst-Dietrich von der Horst, Mannheim), Verfahren zur Darstellung von ungesättigten Ketonalkoholen, dad. gek., daß man aus Oxyketonen, welche mehr als eine Mothylolgruppe enthalten, W. abspaltet. — Die Wasserabspaltung kann durch Erhitzen der Ausgangsstoffe unter vermindertem Druck, z. B. in Ggw. wasserabspaltender Mittel, wie Al_2O_3 , H_3PO_4 , $AlPO_4$ erfolgen. Man erhält z. B. aus Dimethylolaceton durch Dest. mit H_3PO_4 eine farblose Fl.,

CH₂—C-CO-CH₃

CH OH

CH OH

Dimethylolaceton durch Dest. mit H₃PO₄ eine farblose Fl., die im wesentlichen aus 2-Oxymethyl-3-oxobuten-1,2 (Formel nebenst.) besteht. Aus Dimethylolmethyläthylketon erhält man durch Dest. mit Al₂O₃ ein Gemisch ungesätt. Ketonalkohole. (D. R. P. 577 256 Kl. 12 o vom 16/5. 1931, ausg. 1/6. 1933.) DERSIN.

N. V. Internationale Octrooi Maatschappij "Octropa", Rotterdam, Holland, Überführung von Diacetylmonoxim in Diacetyl, dad. gek., daß das Oxim in Ggw. von W. mit Mineralsäure u. einem wasserlöslichen, salpetrigsauren Salz behandelt wird. — Z. B. wird in eine auf 42° angewärmte Mischung von 2,5 kg Diacetylmonoxim, 2,75 l konz. Salzsäure u. 6 l W. durch ein bis auf den Boden des Rk.-Gefäßes reichendes Rohr eine Lsg. von 1,45 kg NaNO2 in 2,25 l W. langsam eingeführt, wobei zwecks Aufrechterhaltung der obigen Temp. gekühlt werden muß. Nach Beendigung der Rk. wird die Rk.-Mischung mit NaCl gesätt. zur Abscheidung des Diacetyls, das abdest. wird; es wird 1 kg erhalten. Durch darauffolgendes Trocknen mit CaCl, u. Rektifizieren wird das Diacetyl in sehr reinem Zustande gewonnen. (D. R. P. 577 107 Kl. 12 o vom 21/10. 1930, ausg. 23/5. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Nitrilen von Oxyalkylaminocarbonsäuren durch Einw, von HCN auf die Kondensationsprodd. aus aliphat. Aldehyden oder Ketonen u. primären oder sekundären Oxyalkylaminen. Man versetzt z. B. 61 Teile Monoäthanolamin (1) mit 75 Teilen 40% jeg. HCHO-Lsg., wobei die entsprechende Oxazolidinverb. sich bildet. Hierzu fügt man 56,6 Teile NaCN (90% jeg.) u. leitet bei 40—50% CO₂-Gas ein, bis nichts mehr absorbiert wird. Hierbei entsteht Oxyäthylaminoacetonitril, HO·CH₂·CH₂·NH·CH₂·CN, das gel. bleibt. — Die gleiche Verb. entsteht aus Formaldehydcyanhydrin, CH₂OH·CN, u. I bei 20—25%.

C₂H₄OH wird das Nitril NH₂·C₂H₄·N(C₂H₄OH)(CH₂CN) erhalten, l. in W. — Aus n-Butyraldehyd (II) u. β·Oxy-n-propylamin (III) entsteht zunächst β-Methyl-μ·(n-propyl)-oxazolidin u. hieraus mit HCN das Nitril der α-(2·Oxy-n-propyl)-amino-n-valerian-säure, Zus.: CH₃·CH₂·CH₂·CH₂·CH(CN)(NH·CH₂·CH[OH]CH₃), in W. nur teilweise l. — Aus dem Oxazolidinderiv. aus N-Alhanolanilin (IV) u. II entsteht mit HCN ein Nitril der Zus.: C₆H₃N(CH₂CH₂OH)(CH[CN]·CH₂·CH₂·CH₃), zähes Öl. Verwendet man Cyclohexyläthanolamin, so wird die entsprechende, im Bz.-Kern hydrierte Verb. erhalten. — Ebenso läßt sich n-Butyläthanolamin mit CH₃CHO umsetzen u. in ein Nitril der Zus. CH₃·CH₂·CH₂·CH₂N(CH₂CH₂OH)(CH[CH₃]CN), ferner das aus Isopropylmethylketon u. III entstehende Oxazolidin in ein Nitril der Zus. (CH₃)₂·CH·C(CN)(CH₃)·NH·CH₂·CH(OH)CH₃, — ferner das aus Aceton u. III entstehende Oxazolidin in ein Nitril der Zus. (CH₃)₂·C(CN)·NH·CH₂·CH(OH)CH₃ umwandeln. Aus IV u. HCHO wird über das Oxazolidinderiv. mit HCN ein Nitril, c₆H₂N(CH₂CH₂OH)(CH₂CN) erhalten, das durch Kochen mit NaOH in die Carbonsäure, C₆H₃N(CH₂CH₂OH)CH₂COOH umgewandelt werden kann; das Na-Salz krystallisiert beim Erkalten aus. — Stellt man Nitrile her, die am N reaktionsfähigen H tragen, so kann man sie weiteren Rkk. unter-

werfen, z. B. mit *Ohlorkohlensäurecetylester* oder mit Fettsäurechloriden (*Stearinsäurechlorid*) umsetzen. Durch Red., z. B. auf katalyt. Wege, gehen sie in *Amine* über, die als Zwischenprodd. für Heilmittel, Farbstoffe u. dgl. brauchbar sind. (E. P. 388 874 vom 26/11. 1931, aug. 30/3. 1933.)

Edward J. Pranke, Bayside, Gewinnung von Cyaniden. Ein Gemisch von elementarem Alkalimetall mit rohem Ca-Cyanamid wird auf Rotglut erhitzt. (A. P. 1905 304 vom 29/11. 1929, ausg. 25/4. 1933.)

DREWS.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Philipp Osswald, Hofheim i. Taunus, Fritz Müller und Friedrich Steinhäuser, Frankfurt a. M.-Höchst), Herstellung aromatischer, in der Scitenkette fluorierter Kohlenwasserstoffe, dad. gek., daß man nahezu oder völlig wasserfreien HF auf die entsprechenden Verbb. der anderen Halogene bei erhöhter Temp. u. erhöhtem Druck einwirken läßt. — In einem eisernen, mit Rückflußkühler nebst einem Ventil versehenen Druckgefäß werden beispielsweise 460 kg p-Chlorbenzotrichlorid u. 135 kg 99% ig. HF auf ca. 1100 erhitzt. Den dabei durch den sich bildenden HCl ansteigenden Druck hält man unter Abblasen des HCl auf ca. 10-14 at aufrecht. Dabei entweicht der HCl mit etwas HF vermischt ohne wesentliche Mengen von aromat. Prodd. Nach 1-2 Stdn. sinkt der Druck u. ist die Rk. beendet. Aus der Rk.-Mischung werden durch fraktionierte Dest. 310 kg reines Chlorbenzotrifluorid, entsprechend einer Ausbeute von 86%, 15 kg Chlorbenzodifluorid u. einige Kilogramm p-Chlorbenzoesäure erhalten. In ähnlicher Weise lassen sich aus m-Xylol-ω-hexachlorid oder p-Xylol-ω-hexachlorid m-Xylol-ω-hexafluorid (Kp. 114 bis 116°) bzw. p-Xylol-ω-hexafluorid (Kp. 116—118°) gewinnen. (D. R. P. 575 593 Kl. 120 vom 10/11. 1931, ausg. 22/5. 1933.) R. HERBST.

Hercules Powder Co., Wilmington, übert. von: Irvin W. Humphrey, Herstellung von p-Cymol. Man erhitzt Terpentinöl in Ggw. von dehydratisierenden Katalysatoren, wie Fullererde, Kieselgur, Al₂O₃, akt. Kohle zur Abspaltung von W. aus den tertiären Alkoholen auf etwa 120 bis 220°, trennt die gebildeten Terpene durch fraktionierte Dest. ab u. erhitzt diese erneut unter Zusatz der genannten Katalysatoren auf 160 bis 220°. Aus den Terpenen bildet sich nach der Gleichung: 3 C₁₀H₁₆ = 2 C₁₀H₁₄ + C₁₀H₂₀ p-Cymol u. p-Menthan. Das Rohprod. wird fraktioniert dest. Man kann das p-Cymol durch Behandlung mit Schwefelsäure über das Bariumsalz der p-Cymolsiufosäure vom p-Menthan abtrennen. (A. P. 1893 802 vom 4/5. 1928, aug. 10/1. 1933.)

T. Tokunaga, Fukuoka-ken, Herstellung von Nitrosaminsalzen. Aromat. Amine mit mehreren negativen Substituenten werden diazotiert u. vor der Alkalibehandlung mit neutralen Sulfaten versetzt, wodurch die Bldg. von Nebenprodd. vermieden wird. (Japan. P. 100 312 vom 7/4. 1932, ausg. 12/5. 1933.)

BUCHERT.

N. I. Amiantow und L. D. Toporkow, U. S. S. R., Darstellung von Hydrazobenzol. Zu einer Mischung aus Eisenspänen u. Ätzalkali wird in einer Portion das Nitrobenzol zugesetzt. Die gebildete Paste wird nach Verschwinden des Nitrobenzolgeruches in einem zweiten Gefäß mit Eisenspänen u. Ätzalkali weiter reduziert. (Russ. P. 27 383 vom 22/6. 1930, ausg. 31/8. 1932.)

27 383 vom 22/6. 1930, ausg. 31/8. 1932.)

G. A. Kirchhof und S. N. Sirkin, U. S. S. R., Darstellung der Aminooxyphenylarsinsäure. Nitrooxyphenylarsinsäure wird in 4—5-n. HCl unter Anwendung einer Pb-Anode u. einer Cu-Netzkathode bei 35—40° elektrolysiert. Hierauf wird die salzsaure Aminooxyphenylarsinsäure durch Zusatz von NaCl oder eines anderen Alkalichlorids abgeschieden u. in üblicher Weise weiterverarbeitet. (Russ. P. 27051 vom 27/4. 1929, ausg. 31/7. 1932.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arnold Brunner, Höchst a. M.), Darstellung aromatischer Kondensationsprodukte, welche die Halogenmethylgruppe neben der Alkoxygruppe bzw. neben der Alkylmercaptogruppe enthalten. (D. R. P. 567 753 Kl. 12q vom 8/4. 1928, ausg. 9/1. 1933 u. D. R. P. 569 569 [Zus.-Pat.] Kl. 12q vom 5/8. 1928, ausg. 4/2. 1933.—C. 1932. I. 2997 [E. P. 347 892, F. P. 695 477].) SCHOTTL.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Arnold Brunner, Höchst a. M.), Darstellung aromatischer Kondensationsprodukte, welche die Halogenmethylgruppe neben der Phenoxygruppe enthalten, dad. gek., daß men in Abänderung des D. R. P. 567 753 CH₂O u. Halogenwasserstoffsäure hier auf Diphenyläther einwirken läßt. — Beim unsubstituierten Diphenyläther kann die Rk. so geleitet werden, daß der Eintritt nur einer ω-Halogenmethylgruppe erfolgt u. p-Phenoxybenzylchlorid entsteht, während bei den Phenylalkyläthern, wie dom Anisol, häufig gleich 2 Halogenmethylgruppen eintreten. Z. B. suspendiert man Diphenyläther (I) in einer Mischung

aus $30^{\circ}/_{0}$ ig. $CH_{2}O$ u. starker HCl, erhitzt unter Rückfluß auf ca. 90° u. leitet unter kräftigem Rühren während ca. 16 Stdn. HCl ein. Das Öl wird von der Mutterlauge getrennt, mit CaCl₂ u. zum Neutralisieren der gel. HCl, mit etwas K₂CO₃ versetzt, vom CaCl₂ abfiltriert, der fraktionierten Dest. unterworfen, zweckmäßig unter Zusatz von etwas K₂CO₃ u. so vom unveränderten Diphenyläther u. von höheren Kondensationsprodd. getrennt. Das p-Phenoxybenzylchlorid, farblose Fl., Kp. 145°, ist in Ä., PAc., Å., Bzl. l., in W. unl., bei längerem Aufbewahren sich unter HCl-Entw. zers. — Analog erhält man aus I $_{*}$ CH $_{*}$ O u. $_{*}$ HBr das $_{*}$ P-Phenoxybenzylbromid, Kp. $_{*}$ 155°, ebenfalls zersetzlich. (D. R. P. 569 570 Kl. 12q vom 4/10. 1930, ausg. 4/2. 1930. Zus. zu D. R. P. 567 753; vgl. vorst. Ref.)

I. S. Joffe, U. S. S. R., Darstellung von Polynitrobenzaldehyden und p-Aminodialkylanilinen. Die Schiffsche Base, bestehend aus Nitrosodialkylanilin u. Di- oder Trinitrotoluol, insbesondere aus Nitrosodianethylanilin u. Trinitrotoluol, wird mit konz. Mineralsäure unter Anwendung einer Zerkleinerungsvorr. behandelt u. das Rk.-Prod. mit W. ausgelaugt. Die Trennung der p-Aminodialkylaniline von den Nitrobenzaldehyden aus der wss. Lsg. erfolgt mittels alkal. Stoffe in der Wärme. (Russ. P. 27050 vom 10/7. 1929, ausg. 31/7. 1932.)

- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Franz Feist, Bonn a. Rh.), Verfahren zur Herstellung aromatischer Carbonsäuren, u. zwar Mono-, Di-, Tri- u. Tetracarbonsäuren oder deren Abkömmlinge, dad. gek., daß man Methylketone der Benzolreihe, welche eine oder zwei Acetylgruppen u. eine bis drei Methylgruppen als Seitenketten am Kern enthalten, in der Wärme u. im Licht zugleich in den Methylseitenketten u. den Methylgruppen der Acetylreste weitestgehend chloriert, die geehlorten Prodd. mit verseifenden Mitteln behandelt u. gegebenenfalls mit Chlor oder Hypochlorit nachbehandelt. (Hierzu vgl. FEIST, C. 1932. II. 1436.) (D. R. P. 563 129 Kl. 120 vom 21/5. 1930, ausg. 2/11. 1932.)
- A. I. Eremin, U. S. S. R., Darstellung der Acetylsalicylsäure. Weitere Ausbldg. des Verf. des Russ. P. 17 225, darin bestehend, daß an Stelle des Durchblasens der Luft Vakuum verwendet wird. (Russ. P. 26 646 vom 20/7. 1930, ausg. 31/5. 1932. Zus. zu Russ. P. 17 225; C. 1931. II. 768.)

Monsanto Chemical Works, übert. von: Thomas S. Carswell, Ernest T. Stehlby und Nicolaas I. G. Alozerij, St. Louis, Missouri, V. St. A., Verfahren zur Herstellung von Estern. Mischungen in W. l. aliphat. Alkohole mit Kp. unter 100° u. von unter 120° nicht flüchtigen Monocarbonsäuren der Benzolreihe, besonders Oxysäuren, wie Salicylsäure, ohne überwiegenden Überschuß der einen Komponente u. ohne wesentliche Mengen W. entziehender Stoffe werden gekocht, die Dämpfe aus W. u. Alkohol fraktioniert, der Alkohol zur Veresterung zurückgeleitet u. das W. gegebenenfalls in einer zweiten Fraktionierkolonne vom letzten Alkohol, der ebenfalls zurückgeführt wird, getrennt. Ein Beispiel beschreibt die Bldg. von Salicylsäuremethylester aus 900 g Salicylsäure, 437 g Methanol u. 50 g H₂SO₄ als Katalysator, wobei 939 g Ester erhalten werden. Zwei Zeichnungen erläutern die Apparatur. (A. P. 1 905 144 vom 6/8. 1928, ausg. 25/4. 1933.)

Monsanto Chemical Works, St. Louis, übert. von: John W. Livingston, Kirkwood, Missouri, V. St. A., Herstellung flüssiger Phthalsäuredialkylester. Fl. Ester dieser Art, wie sie aus Phthalsäureanhydrid u. entsprechenden Alkoholen in Ggw. eines Veresterungskatalysators, wie H₂SO₄, erhalten werden, reinigt man durch Behandlung mit einer wss. Lsg. eines Permanganats, wie K-Permanganat, zweckmäßig mit so viel, daß die Permanganatfarbe bestehen bleibt. Vom entstandenen MnO₂ wird abfiltriert oder dieses mit einem anorgan., SO₂-haltigen Stoff in Lsg. gebracht. In Betracht kommen Phthalsäuredimethylester, -diäthylester, -dibutylester, -diphenylester. Der gereinigte Ester wird in üblicher Weise isoliert. (A. P. 1 905 974 vom 21/12. 1931, ausg. 25/4. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Roell, Ludwigshafen a. Rh.), Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Weiterbildung des Verf. nach D. R. P. 555 079, dad. gek., daß man als Katalysator saure, unter den Reaktionsbedingungen nicht zum Metall reduzierbare Oxyde von solchen Elementen verwendet, die Oxyde mehrerer Wertigkeitsstufen bilden können. — Geeignet sind z. B. die Oxyde des W. Mo, Mn, Cr, U u. V, gegebenenfalls zusammen mit anderen Metalloxyden, z. B. CeO. (D. R. P. 574 741 Kl. 120 vom 11/12. 1930, ausg. 20/4. 1933. Zus. zu D. R. P. 555 079; C. 1932. II. 1836.)

Swann Research, Inc., übert. von: Thomas E. Warren, Ottawa, und Charles B. Durgin, Anniston, V. St. A., Herstellung von Diphenyl. Man leitet Benzol durch Bäder von geschmolzenen Salzen, die z. B. aus $28^{\circ}/_{\circ}$ NaCl + $72^{\circ}/_{\circ}$ CaCl_o oder aus $50^{\circ}/_{\circ}$ Na₂CO₃ + $50^{\circ}/_{\circ}$ KCl bestehen u. von denen das erste auf 600 bis 650° als Vorheizbad u. das zweite als Spaltbad dienende Bad auf 750 bis 850° erhitzt ist. (A. P. 1891 514 vom 9/1. 1930, ausg. 20/12. 1932.)

Swann Research, Inc., übert. von: Charles B. Durgin und Russell L. Jenkins, Anniston, V. St. A., Herstellung einer Diphenyl enthaltenden wachsartigen Masse. Man leitet Reinbenzol oder 90% ig. Benzol bei 800 bis 850% durch ein Bad von geschmolzenem Blei, kondensiert die erhaltenen Dämpfe u. dest. aus dem Prod. die bis 200% sdd. Anteile ab. Das Prod. soll als Imprägniermittel für Holz u. elektr. Zwecke, sowie als Wärme-überträger dienen. (A. P. 1894 266 vom 27/9. 1929, ausg. 17/1. 1933.) DERSIN.

Leningradski promislowo-kooperatiwni ssojus rasnich promislow "Leu rasnoprom ssojus", U. S. S. R. (Erfinder: A. F. Assman und I. A. Gorlowski), Darstellung von Methylviolett. Dimethylanilin wird in üblicher Weise mit Cu-Salzen oxydiert u. das Rk.-Prod. mit einer wss. Ammoniaklsg. behandelt. (Russ. P. 27652 vom 16/3. 1929, ausg. 31/8. 1932.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein, Höchst a. M., Hugo Dieterle, Frankfurt a. M., und Heinrich Vollmann, Höchst a. M.), Darstellung von Anthrachinonen u. Anthrachinonderivv., dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 544522 hier aus Chinonen u. chinonartigen Verbb. oder deren Substitutionsprodd. durch Kondensation mit aliphat. ungesätt. Verbb., die ein System konjugierter Doppelbindungen enthalten, erhältlichen Prodd. mit Nitroverbb. der Benzolreihe in Ggw. eines enolisierend wirkenden Mittels erwärmt. — Als Nitroverbb. eignen sich Nitrobenzol, Nitrotoluol, Chlornitrobenzol, Dihalogennitrobenzole, als enolisierend wirkende Mittel organ. Basen oder Säurechloride. Die H-Atome der Tetrabzw. Oktohydroanthrachinone werden hierbei wahrscheinlich zuerst an die O-Atome der Chinonverbb. umgelagert (diese Umlagerung wird durch die Mitverwendung der enolisierend wirkenden Mittel begünstigt) u. erst dann erfolgt die eigentliche, überraschend leicht u. mit nahezu quantitativen Ausbeuten verlaufende Dehydrierung. Z. B. wird das Kondensationsprod. aus Naphthochinon u. Butadien, F. 104°, mit Nitrobenzol auf 150-180° erwärmt u. Piperidin zugesetzt. Es findet unter Abdest. des gebildeten W. eine lebhafte Rk. statt. Man erhitzt noch kurze Zeit zum Kp. u. läßt erkalten, wobei mit nahezu quantitativer Ausbeute Anthrachinon (I) in langen Nadeln auskrystallisiert. - I kann auch durch Erhitzen des Additionsprod. von 2 Moll. Butadien an Benzochinon, farblose, flache Prismen, F. 149—150°, mit p-Nitrotoluol u. Piperidin während 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhalten werden. — Das Additionsprod. aus Naphthazarin u. 2,3-Dimethylbutadien, gelbe Nadeln, F. 154-155°, gibt beim Erwärmen mit Nitrobenzol u. Diäthylamin auf 180° 6,7-Dimethyl-1,4-dioxyanthrachinon, aus Xylol orangefarbene Nadeln, F. 222°, - das Additionsprod. von Isopren an Naphthazarin, gelbe Nadeln, F. 134°, bei kurzem Kochen mit Trichlorbenzol, Chlornitrobenzol u. Benzoylchlorid 6-Methyl-1,4-dioxyanthrachinon, aus A.-Bzl. orangefarbene glänzende Blättehen, F. 177°. (D. R. P. 571 522 Kl. 120 vom 30/7. 1929, ausg. 1/3. 1933. Zus. zu D. R. P. 544 522; C. 1932. II. 3160.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Robert Emanuel Schmidt und Curt Bamberger, Wuppertal-Elberfeld), Darstellung von Anthrachinonderivaten, dad. gek., daß man die Hydroverbb. solcher Oxyanthrachinone, welche mindestens 2 OH-Gruppen in 1,4-Stellung enthalten, in saurer Lsg. oder Suspension mit Oxydationsmitteln behandelt, wobei die Acidität des Mediums so zu bemessen ist, daß keine intramolekulare Umlagerung der entstandenen Chinone stattfindet. — Der einfachste Vertreter dieser Körperklasse, das Hydrochinizarinchinon, entsteht aus Hydrochinizarin nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{c} CO & OH \\ \hline \\ \hline \\ CO & OH \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} H_1 \\ \hline \\ H_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} H_2 \\ \hline \\ H_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} H_2 \\ \hline \\ H_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} H_3 \\ \hline \\ H_3 \\ \hline \\ \end{array}$$

Durch schwache Reduktionsmittel, wie H₂SO₂, werden diese Verbb. in die Hydrooxyanthrachinone zurückverwandelt, während sie durch starke Säuren, wie konz. H₂SO₄ oder HCl, eine eigentümliche Umlagerung unter Bldg. des der Hydroverb.

zugrunde liegenden Oxyanthrachinons erleiden. So entsteht z. B. aus dem Hydrochinizarinchinon vorst. Zus. bei Lsg. in konz. H₂SO₄ schon in der Kälte sofort 1,4-Dioxyanthrachinon. Man führt die Oxydation in Eg. oder verd. CH, CO, H oder in Gemischen von Eg. u. verd. H₂SO₄ bei niedriger Temp. mit Oxydationsmitteln, wie MnO₂, PbO₂, Pb₃O₄ oder Pb-Tetraacetat, aus. Die leicht rein u. schön krystallisiert erhältlichen, sehr reaktionsfähigen Verbb. dienen zu therapeut. Zwecken, sowie zur Darst. von Farbstoffen. Z. B. wird gepulvertes 2,3-Dihydro 1,4-dioxyanthrachinon (I) in Eg. bei ca. 60° gel. u. die erhaltene Lsg. unter Rühren rasch in auf ca. 5° abgekühlte verd. 20% ig. H₂SO₄ eingegossen. In den hellgelben dicken Brei von fein verteiltem I wird bei 5-70 unter lebhaftem Rühren anteilsweise synthet. Braunstein mit 71% MnO2-Geh. eingetragen. Der Brei wird dünnflüssiger, u. Mk. beobachtet man, wie das hellgelbe I allmählich verschwindet u. große, fast farblose Nadeln des Oxydationsprod. auftreten. Nach verhältnismäßig kurzer Zeit nimmt die Menge des letzteren nicht mehr zu. Dann versetzt man zur Zers. des überschüssigen MnO₂ vorsichtig mit H₂O₂. Sobald u. Mk. keine MnO₂-Teilchen, sondern nur einheitlich die Nadeln des Oxydationsprod. erkennbar sind, saugt man ab, wäscht mit W. sorgfältig neutral, deckt mit CH₃OH, trocknet, zweckmäßig im Vakuum, bei niedriger Temp., löst das bereits ziemlich reine Rohprod, bei 55-60° in Nitrobenzol, filtriert gegebenenfalls u. versetzt mit Lg. Das 2,3-Dihydroanthra-1,4,9,10-dichinon scheidet sich hierbei in schönen fast farblosen Nadeln ab, die in konz. H2SO4 augenblicklich mit der carminroten Farbe des durch Umlagerung entstandenen 1,4-Dioxyanthrachinons gel. werden. Beim Erwärmen mit wss. H₂SO₃ erhält man wieder hellgelbes, u. Mk. einheitliche Nadeln bildendes I. — In ähnlicher Weise erhält man aus 2,3-Dihydro-1,2,4-trioxyanthrachinon (Hydropurpurin) (II) das 2,3-Dihydro-2-oxyanthra-1,4,9,10-dichinon, in konz. H₂SO₄ mit der blauroten Farbe des gebildeten 1,2,4-Trioxyanthrachinons l., mit wss. H2SO3 wieder gelbes II liefernd. -Die Oxydation von 2,3-Dihydro-1,4,5-trioxyanthrachinon (III), aus 1,4,5-Trioxyanthrachinon (IV) durch Red. erhältlich; in Eg. gel. bei 160 mit Pb-Tetraacetat führt zu 2,3-Dihydro-5-oxyanthra-1,4,9,10-dichinon, Krystalle, das mit H2SO3 leicht zum gelben IV reduziert u. durch konz. H₂SO₄ in IV umgelagert. wird — Oxydiert man das durch Red. von 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinon (V) mit Na₂S₂O₄ in wss. Suspension unter Zusatz von Pyridin erhältliche 2,3-Dihydro-1,4,5,8-tetraoxyanthrachinon (VI)

Pyridin erhältliche 2,3-Dihydro-1,4,5,6-tetraoxyanthrachinon (VI) in Eg. suspendiert bei 17—25° mit Pb-Tetraacetat, so entsteht das 2,3-Dihydro-5,8-dioxyanthra-1,4,9,10-dichinon (VII), braunorangefarbene Blätter; wird durch konz. H₂SO₄ zu V umgelagert u. durch wss. H₂SO₃ in Ggw. von etwas Eg. zu VI reduziert...— Verwendet man bei der Oxydation von VI die doppelte Menge Pb-Tetraacetat, so wird 2,3-Dihydrounthra-

doppelte Menge Pb-Tetraacetat, so wird 2,3-Dihydroanthra-1,4,5,8,9,10-trichinon vorstehender Zus., lange olivgelbe Nadeln, erhalten, aus dem bei der Red. mit H₂SO₃ in 50% ig. CH₃CO₂H zunächst VII u. bei weiterer Red. VI entsteht. (D. R. P. 561 181 Kl. 120 vom 19/4. 1931, ausg. 12/10. 1932.) SCHOTTL. I. G. Frankfurt a. M., Darstellung von stickstoff-hallien Anthrophiandericates ded cal.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von stickstoff-haltigen Anthrachinonderivaten, dad. gek., daß man auf die durch Oxydation von Hydroverbb. solcher Oxyanthrachinone, welche mindestens 2 OH-Gruppen in 1,4-Stellung enthalten, in saurer Lsg. oder Suspension nach D. R. P. 561181; vorst. Ref. erhältlichen Chinone der Hydrooxyanthrachinone primäre aromat. Amine oder Substitutionsprodd. derselben einwirken läßt. — Hierbei bildet sich offenbar zunächst das Anil des Chinons des bezüglichen Hydrooxyanthrachinons, das sich dann mehr oder weniger rasch in das Arylaminooxyanthrachinonderiv. umlagert. Die Rk. zwischen 2,3-Dihydroanthra-1,4,9,10-dichinon (I) u. p-Toluidin (II) verläuft also nach folgendem Schema:

Die Rk. verläuft häufig schon bei 15°, bisweilen auch bei mäßig erhöhter Temp., in wss. Medium oder in einem Lösungsm. u. wird in Ggw. einer Säure sehr begünstigt. Bei Verwendung von Salzen der Amine wirkt schon die in diesen enthaltene Säure günstig. Auch in einem organ. sauren Lösungsm., wie Eg., kann die Rk. erfolgen. Z. B. wird I in Eg. bei 15° suspendiert u. dazu unter langsamem Rühren II gegeben, wobei sich die Fl. rasch violett färbt u. das Ganze bald zu einem dicken Brei von violett-

blauen Nadeln erstarrt. Zeigt die mkr. Unters., das sämtliches I verschwunden ist, wird abgesaugt, mit wenig Eg. abgedeckt u. mit W. neutral gewaschen. Man erhält üher 80%, ganz reines 1,p-Tolylamino-1-oxyanthrachinon. — Analog entsteht aus I u. p-Aminoacetavilid das 1,p-Acetylaminophenylamino-1-oxyanthrachinon, violettblaue Krystallnadeln, — I u. Anthranilsäure das 1,2'-Carboxyphenylamino-1-oxyanthrachinon, blaue Krystallnadeln, u. Mk. läßt sich das Auftreten des primär gebildeten Anils, orangefarbene Krystalle, verfolgen, — I u. Sulfanilsäure das 1,1'-Sulfophenylamino-1-oxyanthrachinon, einen Farbstoff, der aus wss. Lsg. durch NaCl aussalzbar ist, — I u. 2-Aminoanthrachinon ein Kondensationsprod., das in Pyridin mit violetter, in konz. H₂SO₄ mit blaugrüner, auf Zusatz von H₃BO₃ blau werdender Farbe l. ist. — Läßt man II in Eg. gel. auf eine Eg.-Suspension von 2,3-Dihydro-2-oxyanthra-1,4,9,10-dichinon (Hydropurpurinchinon) bei 40—50° einwirken, so erhält man das 1,p-Tolylamino-2,4-dioxyanthrachinon, blaue Nadeln, in Pyridin mit violetter, in konz. H₂SO₄ mit grünblauer, in verd. NaOH mit bläulichroter Farbe l. (D. R. P. 569 069 Kl. 12 q vom 21/4. 1931, ausg. 28/1. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Darstellung von Sulfonsäuren aromatischer Chinone, insbesondere von Anthrachinonsulfonsäuren, gek. durch die Kondensation von Sulfonsäuren des Phthalsäureanhydrids bzw. deren Salzen mit substituierten oder nichtsubstituierten aromat. KW-stoffen mit Hilfe von Kondensationsmitteln, wie Metallehloriden, H₂SO₄ usw., u. darauffolgender Behandlung der gebildeten Aroylarylcarbonsäuresulfonsäuren mit ringschließenden Mitteln, wie H₂SO₄ geeigneter Konz., Oleum, Cl·SO₃H usw. — Das Verf. ermöglicht nicht nur die Gewinnung von Anthrachinon-2-monosulfonsäure ohne Bldg. von Nebenprodd., wie Disulfonsäure, u. von anderen Monosulfonsäuren des Anthrachinons, sowie des Naphthanthrachinons u. seiner Hydroderivv., sondern auch, wenn man von der 3,5-Disulfonsäure des Phthalsäureanhydrids ausgeht, von bisher durch unmittelbare Sulfonierung des Anthrachinons nicht zugänglichen, beide SO₄H-Gruppen im gleichen Kern tragenden Disulfonsäuren Z. B. wird phthalsäureanhydrid-5-sulfonsaures K (I) mit AlCl₃ innig gemischt u. mit der 10-fachen Menge Bzl. unter sehr gutem Rühren derart erhitzt, daß das Bzl. im Kp. erhalten bleibt. Nach Beendigung der anfangs stürm. HCl-Entw. wird das überschüssige

Bzl. mit Wasserdampf abdest., der Rückstand mit K₂CO₃ aufgekocht, der Al-Schlamm abfiltriert u. die erhaltene Lsg. des K-Salzes der Benzoylbenzoesäuresulfonsäure (II) zur Trockne eingedampft. Man verrührt dann das Salzgemisch mit konz. H₂SO₄, erhitzt nach Abrauehen der nun freiwerdenden Hauptmenge HCl auf ca. 140° u. hält

bis zur Vollendung der Rk. auf dieser Temp. Gießt man nun in W., so fällt das anthrachinon-2-sulfonsaure K als feinkrystallin. Nd. aus, der in üblicher Weise von der Mutterlauge getrennt wird. Ausbeute fast quantitativ. An Stelle des K-Salzes läßt sich auch das Na-Salz oder Al-Salz der Phthalsäureanhydrid-5-sulfonsäure verwenden. Zur Abscheidung des Al(OH)₃ wird dann in ersterem Falle an Stelle des K₂CO₃ Na₂CO₃ verwendet. Das Al kann auch durch Zugabe der berechneten Menge K₂SO₄ u. Abkühlen als Al₂(SO₄)₃·K₂SO₄ + 24 H₂O abgetrennt werden. — In analoger Weise erhält man aus I u. Chlorbenzol das K-Salz der Chloranthrachinon-2-sulfonsäure u. aus Bzl. u. dem K-Salz der Phthalsäureanhydrid-3-sulfonsäure das K-Salz der Anthrachinon-1-sulfonsäure. Bei Verwendung von Naphthalin oder Tetrahydronaphthalin an Stelle des Bzl. oder Chlorbenzols erhält man die entsprechenden Sulfonsäuren des Naphthanthrachinons u. seiner hydrierten Analogen. (D. R. P. 576 444 Kl. 120 vom 1/1. 1930, ausg. 12/5. 1933.)

General Aniline Works, Inc., New York, V. St. A., übert. von: Erwin Schwenk, Berlin-Westend, Darstellung von Sulfonsäuren aromatischer Chinone, insbesondere von Anthrachinsulfonsäuren. Zu dem vorst. Ref. nach D. R. P. 576444 ist folgendes Beispiel nachzutragen: 1 Mol. p-Chlorphenol oder 1 Mol. Hydrochinon u. 1 Mol. phthalsäureanhydrid-5-sulfonsaures K werden gel. u. 3—4 Moll. HyBO, u. die 10-fache Menge HySO, 66°, Be, berechnet auf p-Chlorphenol zugesetzt. Die Mischung wird langsam auf 180—200° erhitzt u. bis zur Beendigung der Rk. bei dieser Temp. gehalten. Dann wird in Eiswasser gegossen. Beim Stehen krystallisiert die gebildete 5,8-Dioxyanthrachinon-2-sulfonsäure aus. (A. P. 1890 866 vom 11/3. 1931, ausg. 13/12. 1932. D. Prior. 31/12. 1929.)

M. A. Iliinski, U. S. S. R., Trennung der Schmelze von Anthrachinonmono- und disulfonsäuren. Die Schmelze wird mit Säure neutralisiert, mit kohlensauren Alkalien

in Lsg. gebracht u. mit gepulvertem Kalk versetzt. Das 1,2-Dioxyanthrachinon wird als Ca-Lack ausgeschieden, während das Flavo- u. Isopurpurin als Na-Salz in Lsg. verbleibt. (Russ. P. 27750 vom 31/7. 1931, ausg. 30/9. 1932.)

RICHTER.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Otto Bayer,

Frankfurt a. M., und Filip Kacer, Stuttgart), Herstellung von Oxydationsprodukten der Benzanthronreihe, dad. gek., daß man Methylbenzanthrone in Ggw. von Nitrobenzolen mit milder als Ätzalkalien wirkenden alkal. Mitteln, wie Oxyden, Hydroxyden oder Superoxyden der Erdalkalimetalle oder Salzen der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit schwachen Säuren, bei höheren Tempp. behandelt u. die Rk. unterbricht, ehe wesentliche Mengen von Carbonsäuren gebildet sind. — Die Oxydation verläuft so im Gegensatz zur Verwendung von Ätzalkalien (vgl. D. R. P. 479917; C. 1929. II. 2605, bzw. Schwz. P. 130696; C. 1929. II. 218) nicht heftig u. ist in größerem Maßstabe leicht zu regeln. Z. B. werden 2-Methylbenzanthron, Nitrobenzol u. CaO 5-10 Stdn. gekocht, die M. durch Wasserdampfdest. vom überschüssigen Nitrobenzol befreit, der Rückstand besteht zum größten Teil aus Benzanthron-2-aldehyd, der sich durch Umkrystallisieren aus organ. Lösungsmm. reinigen u. gewünschtenfalls in die entsprechende Carbonsäure überführen läßt. An Stelle von Nitrobenzol kann man auch o-Nitrotoluol oder o-Nitrochlorbenzol verwenden. (D. R. P. 576 176 Kl. 120 vom 29/10. 1930, ausg. 8/5. 1933.) SCHOTTLÄNDER.

Takaki, Saitama-ken, Herstellung von o,o-Diacetyl-bis-p-oxyphenyl-α,β-dioxoindolin. Bis-p-oxyphenyl-α,β-dioxoindolin wird mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Ggw. von Metallehloriden, die mit W. HCl abspalten, acetyliert. (Japan. P. 99 025 vom 18/9. 1930, ausg. 13/1. 1933.)

BUCHERT.

Rubber Service Laboratories Co., Akron, übert. von: Robert L. Sibley, Nitro, V. St. A., Herstellung von Mercaptoarylthiazolen. Man läßt Diarylthioharnstoff, CS₂ u. ein Schwefelchlorid unter Druck aufeinander wirken. — Z. B. werden äquimolckulare Mengen Thiocarbanilid, CS₂ u. Schwefeldichlorid im Autoklav auf 245—255° 3 Stdn. erhitzt, wobei ein Druck von 500—700 Pfund/Quadratzoll auftritt. Die Rk.-M. wird mit NaOH extrahiert u. das entstandene Mercaptobenzothiazol mit Säure gefällt. Die Rk. gelingt auch mit Schwefelmonochlorid; ebenso lassen sich Mercaptotolyl- oder -xylylthiazol darstellen. (A. P. 1906 112 vom 8/6. 1931, ausg. 25/4. 1933.) ALTPETER.

thiazol darstellen. (A. P. 1906 112 vom 8/6. 1931, ausg. 25/4. 1933.) ALTFETER. E. I. du Pont de Nemours & Co., V. St. A., Herstellung von Alkoxyaminoarylthiazolen. Man läßt in einem indifferenten Lösungsm. Halogenierungsmittel auf Alkoxyarylthioharnstoffe wirken. Z. B. wird p-Isobutyloxyphenylthioharnstoff in Chlf. mit Br₂ behandelt, wobei das Hydrobromid des 6-Isobutyloxy-2-aminobenzothiazols entsteht, die freie Base ist l. in A., Bzl., A., unl. in W., F. 140°, F. des Hydrochlorids 171°. - Aus p-Isoamyloxyphenylthioharnstoff (F. 1310) erhält man das 6-Isoamyloxy-2aminobenzothiazol, F. 122°, F. des Hydrochlorids 135°, - aus p-Isopropyloxyphenylthioharnstoff (F. 141°) das Isopropyloxyaminobenzothiazol, F. 135°, - aus p-n-Butyloxyphenyllhioharnstoff (F. 154°) das Thiazolderiv. vom F. 121°, — aus o-n-Bulyloxyphenylthioharnstoff (F. 114°) das 4-o-n-Bulyloxy-2-aminobenzothiazol, F. 142—143°, F. des Hydrobromids 166-167°, - aus p-Athoxyphenylmonomethylthioharnstoff (F. 126°) das 6-Alhoxy 2-methylaminobenzothiazol, F. 1640, - aus p-n-Butyloxyphenylmonomethylthioharnstoff (F. 92°) das 6-n-Butyloxyphenyl-2-methylaminobenzothiazol, F. 117°. Ferner lassen sich erhalten: 6-Athoxy-2-oxyathylaminobenzothiazol, F. 125°, 6-Athoxy-2-n-butylaminobenzothiazol, F. 101° , — 6-Isoamyloxy-2-monoäthylaminobenzo-- Aus p-Athoxyphenyldimethylthioharnstoff (F. 1650) erhält man das thiazol, F. 90°, -6-Äthoxy-2-dimethylaminobenzothiazol, F. 85°, — aus p-Äthoxyphenylpiperidylthioharn-stoff (F. 97°) ein Thiazolderiv. vom F. 82°. — Ebenso lassen sich Thiazole herstellen, die höhere Alkylreste, Aralkylreste oder ungesätt. Reste enthalten. Die Verbb. sind Zwischenprodd. (F. P. 742 398 vom 10/9. 1932, ausg. 6/3. 1933. A. Priorr. 10/9. 1931, 14. u. 30/7. 1932.)

X. Färberei. Farben. Druckerei.

Karin Schulze, Über hautschädigende Wirkungen durch gefärbte Textilien. Nach Besprechung einschlägiger Arbeiten wird festgestellt, daß es überhaupt keine Farbstoffklasse gibt, von der alle zugehörenden Farbstoffe bei allen Menschen hautschädigend wirken. Sehr oft erregen die Rohstoffe u. Zwischenprodd. Ekzeme, auch die beim Färben verwendeten Beizen können Schuld tragen. (Mh. Seide Kunstseide 38. 247—50. Juni 1933.)

H. Gerstner, Einiges über Wasch- und Dispergiermittel. Gefärbte u. mit Gardinol u. Na₂CO₃ gewaschene Wolle zeigte eine geringere Veränderung der ursprünglichen Nuance als mit Seife u. Na₂CO₃ gewaschene. Auch eine ganze Reihe substantiver Farbstoffe zeigen große Nuancenveränderungen, wenn sie alkal. behandelt werden. Beim Dämpfen mit Gardinol u. Katanol geklotzter, getrockneter u. bedruckter, mit substantiven Farbstoffen vorgefärbter Ware sind keine oder geringere Nuancenveränderungen zu beobachten als bei der mit Katanol, Avirol u. Na₂CO₃ geklotzten Ware. (Melliands Textilber. 14. 297—301. Juni 1933.)

—, Fürberei und Appretur von Baumwollsatins. Das Entschlichten, Mercerisieren, Färben mit Diazolfarbstoffen, Spülen unter Zusatz von Alkoholsulfonaten oder hochsulfonierten Ölen u. Appretieren mit Stärke, Monopolseife u. Cetylalkoholsulfonat sowie Gelatine, Johannisbrotkernmehl u. hochsulfonierten Öl ist beschrieben. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 339—45. Mai 1933.) SÜVERN. W. L. Wilson, Küpenfürben von Viscosegarn. Für die Praxis zweckmäßige Einzel-

W. L. Wilson, Küpenfürben von Viscosegarn. Für die Praxis zweckmäßige Einzelheiten über das Fürben werden mitgeteilt. (Rayon Rec. 7, 281—83, 2/6, 1933.) SÜVERN.

—, Herstellung von Azofarbstoffen auf der Faser. Nach einer Erfindung der I. G. FARBENINDUSTRIE erhält man tiefere u. bessere Färbungen u. eine vollständige Kupplung, wenn man unmittelbar nach dem Entwickeln in der Diazolsg. auf Tempp. von 100—115° erhitzt. Beispiele. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 349—53. Mai 1933.)

SÜVERN.

A. Wolff, Neuerungen auf dem Gebiete der Indigosole. Ein neues Verf. zum Buntätzen mit Indigosolen auf küpenfarbigen Böden beruht darauf, daß die Indigosole durch Hydrosulfit + Leukotrop W nicht angegriffen werden. Die Küpenfarbstoffe dagegen werden zu ihrer Leukoform reduziert u. durch Leukotrop W mehr oder weniger vollständig in den Benzyl-Leukoküpenfarbstoffäther umgesetzt. Aus dieser benzylierten Form sind die Küpenfarbstoffe durch Oxydation nicht mehr regenerierbar. Beispiel. (Melliands Textilber. 14. 312. Juni 1933.)

Alexandre Joseph, Notizen über die Anwendung von Indocarbonschuarz CL und CLG. Färben unter Verwendung eines Gemisches von kryst. Na₂S u. Na-Hydrosulfit gibt gleichmäßige u. kräftigere Färbungen als Na₂S allein. Cl- u. Waschechtheit werden nicht beeinflußt. (Rev. gen. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 345—46. Mai 1933.)

Hans Freytag, Uviolbemusterung mit Pyridin: Die Photopyridinfarbstoffe. Vf. hat früher (C. 1932. I. 2644. II.779. 1519 u. 2996) gezeigt, daß im Lichte der künstlichen Höhensonne Original Hanau gewisse primäre, aromat. Amine u. einzelne Gerbstoffe schnell zu Farbstoffen oxydiert werden. Es hat sich nun gezeigt, daß Pyridin im UV-Licht der Höhensonne zu gelben bis kaffeebraunen Farbstoffen oxydiert wird. Dieses "Photopyridin" noch unbekannter Konst. bildet in h., saurer Lsg. mit primären, aromat. Aminen tiefe Farbtöne (gelb, orange, rot, blau, braun, lila u. violett), die aber gegen Alkali u. W. über 40° unbeständig sind. Vf. bezeichnet diese Prodd. als "Photopyridinfarbstoffe". (Mschr. Text.-Ind. 48. 107—08. Mai 1933.)

FRIEDEMANN.

- Neue Farbstoffe und Produkte. Zum Färben von Viscose, die zum streifigen Fürben neigt, dienen Viscoseblau N 3 R u. NRF sowie Viscosegraublau NB der ETAB-LISSEMENTS KUHLMANN. Ein neuer substantiver Farbstoff der Firma ist Diazollichtrubin NBL, besonders geeignet für das Färben leicht streifig färbender Viscoseseide u. von Cu-Seide, die es bei 20-60° färbt. In Mischgeweben aus Baumwolle u. Kunstseide wird die Baumwolle blauer gefärbt als die Kunstseide. — Karten der Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de Saint-Denis zeigen saure Farbstoffe für Wolle u. Reserven für Baumwolle u. Wolle in Halbwollgeweben. — Dispersoldiazoschwarz BS Paste der Imperial Chemical Industries Ltd. Etablissements S. H. Norden et Cie gibt diazotiert u. mit β -Oxynaphthoesäure entwickelt auf Acetatseide tiefe blauschwarze Töne von sehr guter Wasch- u. guter Lichtechtheit. - Marineechtblau FTL für Wolle der J. R. GEIGY A.-G., Basel, gibt tiefe Marineblautöne, die W.-, wasch- u. schweißecht sind u. dient zum Färben von Herren- u. Damenkonfektionsstoffen. — Mercerilène der Établissements G. PIESVEAUX, Sedan, erleichtert das Durchdringen der Mercerisierlauge. — Ein neues Gelatinepräparat ist Plastocol der Établissements Beissier, Paris, es löst sich in einigen Minuten in w. W. u. ist auch als Appretur haltbar. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 353-59. Mai 1933.) SÜVERN.

—, Neue Farbstoffe, chemische Präparate und Musterkarten. Über die Verwendung von Ramasit K konz. u. WD konz. zum Imprägnieren von Kammzug, Wollgarn, Wirk-

u. Strickwaren handelt ein Rundschreiben der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIEN-GESELLSCHAFT. In der Musterkarte "Die Anthralanfarbstoffe" bringt die Firma eine Zusammenstellung der lichtechtesten Egalisierfarbstoffe ihres Sortiments. Eine Musterkarte veranschaulicht den Konversions- u. Reserveartikel unter Verwendung von Rapidogen- u. Rapidechtfarbstoffen. Über die Verwendung der verschiedenen Emulphormarken gibt die Firma Auskunft. Palatinechtrot GRE der Firma ist durch seine gute Löslichkeit auch für die Apparatefärberei geeignet, hat gute Echtheitseigg. u. zieht aus den Farbbädern gut aus. — Eine Musterkarte der J. R. GEIGY A.-G. Basel zeigt Färbungen auf Wollseide, die tongleich auf beiden Fasern sind. (Melliands Textilber. 14. 320. Juni 1933.)

—, Neue Musterkarten. Durindonorange RS Paste der IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. dient zum direkten Bedrucken von Baumwolle, Viscoseseide u. Naturseide nach dem K₂CO₃-Formosulverf. u. gibt klare rötliche Töne, die echt gegen Chemikalien u. selbst starke Wäsche sind. Auf Baumwolle liefert es klare rötlich orangene beuchechte Töne, es wird h. gefärbt u. dringt gut durch. (Rayon Rec. 7. 283. 2/6, 1933.)

—, Neue Farbstoffe und Musterkarten. Billige Färbungen auf Wollgarn ist die Bezeichnung einer Karte der I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT. Für die Halbwollfärberei, den Wolldruck u. die Seidenfärberei bestimmt ist Alizarinreinblau FFG der Firma, es liefert lebhafte mittlere Farbtöne. Diazolichtgrün GL gibt, mit Entwickler A entwickelt, auf Baumwolle u. Kunstseide Grüntöne mit guten Echtheitseigg. Hydronblau RB Pulver liefert in der Hydrosulfit- oder Hydrosulfit-Na₂S-Küpe schöne dunkelblaue Töne. (Z. ges. Textilind. 36. 324. 14/6. 1933.)

dunkelblaue Töne. (Z. ges. Textilind. 36. 324. 14/6. 1933.)

G. A. Bravo und A. D'Alberto, Beitrag zur Kenntnis vegetabilischer Farblacke. Die Verss. wurden mit folgenden Farbstoffen: Krystallhämatin, Fustetto (trockenes Cubaextrakt), Orcanetto (frisches Wurzelextrakt), Quercitron (trockenes Extrakt), Persiakörnerextrakt (frisch), trockenes Catechuextrakt u. künstlichen Alizarin- u. nachstehenden Salzen: FeSO₄, Cr₂(SO₁)₂, CuSO₄, Kalialaun, Ka-Ti-Oxalat, MgCl₂, CaCl₂ u. SnCl₄ ausgeführt. Die Metallsalzlsgg. enthielten 2 g Metall in 1000 cem, die Lsgg. der alkal. Erden 1,7 g in 1000 cem, SnCl₃ war ca. gleich stark. Die entstehenden Farblacko werden einzeln beschrieben. Zahlreiche Tabellen u. Kurvenbilder im Original. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 326—53. Mai 1933. Turin.) GRI.

M. D. Rozenbroek, Ein neues Verfahren zur Bestimmung des Netzvermögens von Flüssigkeiten. Es wird die scheinbare Schrumpfung eines Versuchsfadens kontinuierlich gemessen durch Best. der Geschwindigkeit, mit der ein gezwirnter Faden sich bei Benetzung unter dem Einfluß der Quellung entzwirnt. Ein App. ist beschrieben. (Melliands Textilber. 14. 306—07. Juni 1933. Delden.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Herstellung von Farbbädern. Es wird eine Tabelle beschrieben, mit deren Hilfe man die für jede Farbstofflsg. erforderlichen Mengen von Farbstoff u. sonstigen Zutaten ohne weiteres ermitteln kann. (Dän. P. 43 891 vom 29/1: 1930, ausg. 23/3. 1931. D. Prior. 2/2. 1929.) DREWS.

Władysław Rajmund Wrzosek, Polen, Hilfsmittel bei der Veredelung von Geweben und Häuten. Mincralölraffinationslaugen werden mit W. (1:0,5 bis 1:5) gekocht u. der in W. l. Teil der Naphthenate als Textilhilfsmittel verwendet. (Poln. P. 16 440 vom 30/4. 1931, ausg. 1/10. 1932.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Textilhilfsmittel. N-β-Oxyalkylaminocarbonsäuren werden mit Halogeniden aliphat. Carbonsäuren, die wenigstens 4 C-Atome enthalten, umgesetzt. — Man verseift die nach E. P. 388 874 (C. 1933. II. 609) erhältlichen Nitrile, z. B. mit sd. NaOH u. setzt die Prodd. mit Kokosölfettsäurechlorid, n-Buttersäurechlorid, Stearinsäurechlorid, d-Campholsäurechlorid (1,2,2,3-Tetramethylcyclopentan-1-carbonsäurechlorid) oder einem Gemisch von Naphthensäurechloriden um. — Die Prodd. sind in W., Alkali u. starker Mineralsäure l. Hierzu vgl. auch D. R. P. 566 453; C. 1933. I. 1522.) (E. P. 388 876 vom 28/11. 1931, ausg. 30/3. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Hilfsmittel für die Textilindustrie. Man läßt aliphat. Aminocarbon- oder -sulfonsäuren auf Chlorkohlensäureester von primären oder sekundären aliphat. offenkettigen oder cycloaliphat. Alkoholen einwirken. Man kann z. B. Glykokoll, Alanin, Sarkosin, Aminomethan- oder -äthansulfonsäure, N-Oxyäthyllaurin (aus Oxyäthylamin u. Chloräthansulfonsäure unter Druck bei 90°), N-Methyl- oder N-Butyltaurin u. dgl. mit Chlorkohlensäureester des n-Nonyl-

n-Decyl-, n-Undecyl-, Octadecylalkohols, des 1,3-Butylenglykols, Octadecandiols, Glykols umsetzen. Die Prodd. können für sich oder in Mischung mit anderen Stoffen, wie Seifen, Reinigungsmitteln u. dgl. verwendet werden. (E. P. 388 877 vom 28/11: 1931, ausg. 30/3. 1933.)

ALTPETER.

Imperial Chemical Industries Ltd., England, Herstellung von Reinigungs- und Weichmachungsmitteln durch Behandlung von höhermolekularen ungesättigten aliphat. Alkoholen mit den Additionsprodd. von SO₃ an tertiäre Amine. — 82 Teile Dimethylanilin u. 34 Teile ClSO₃H werden in Ggw. von 127 Teilen CS₂ bei — 10° zusammengegeben u. 15 Min. bei Tempp. unterhalb 10° zur Einw. gebracht. Dazu werden möglichst schnell 71 Teile Oleinalkohol in 127 Teilen CS₂ gegeben. Man rührt etwa 2 Stdn. u. läßt die Temp. auf 30° steigen. Darauf entfernt man den CS₂ u. gießt die M. in 500 Teile einer 10°/0 ig. Na₂CO₃. Nach dem Abdest. des Dimethylanilins dampft man zur Trockne u. extrahiert den Rückstand mit denaturiertem A. Der Extrakt wird vom A. befreit u. eine feste, seifenähnliche M. gewonnen. In einem anderen Beispiel wird Oleylalkohol mit Na₂S₂O₇ in Ggw. von Pyridin umgesetzt. (F. P. 743 017 vom 21/9. 1932, ausg. 22/3. 1933. E. Priorr. 21/9. 1931 u. 26/2. 1932.) M. F. MÜLLER. Deutsche Hydrierwerke Akt. Ges., Deutschland, Herstellung von Netz-, Reini-

Deutsche Hydrierwerke Akt.-Ges., Deutschland, Herstellung von Netz-, Reinigungs- und Dispersionsmitteln durch Umsetzung von aliphat., cycloaliphat. oder aromat. Alkoholen mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd oder Acetaldehyd, oder deren Polymerisationsprodd., in Ggw. von gasförmigem Halogenwasserstoff zu den entsprechenden, in α-Stellung halogenierten Äthern u. Behandlung derselben mit stabilen Salzen der Thioschwefelsäure zu den entsprechenden Alkylthiosulfonsäuren. — In ein Gemisch von 186 Teilen Laurinalkohol u. 30 Teilen Trioxymethylen wird bei 28—30° HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dem Abkühlen auf 0—10° zieht man die obere Schicht ab, trocknet mit CaCl₂ oder Na₂SO₄ u. fraktioniert. Bei 1 mm u. 162—163° geht der Laurylchlormethyläther über. Davon werden 235 Teile mit 200—250 Teilen Na₂SO₃ zunächst bei 50° u. später auf dem W.-Bado erhitzt. Dabei entsteht das Na-Salz des Lauroxymethylthiosulfonats der Formel C₁₂H₂₅O·CH₂·S·SO₃Na. (F. P. 742 897 vom 16/9. 1932, ausg. 18/3. 1933. D. Prior. 17/9. 1931.)

M. F. MÜLLER.

Louis Philippe, New York, Präparat zum Färben von Seide im Haushalt, bestehend aus einem sauren Farbstoff (½-8), Na₂SO₄ (100-200), Stärke (5-75), NaHSO₄ (½-25) oder anderen l. sauren hygroskop. Salzen, wie sauren Phosphaten, u. Gelatine (½-10). Die eingeklammerten Zahlen sind Gewichtsteile in optimalen Mengen. (A. P. 1889 491 vom 11/7. 1929, ausg. 29/11. 1932.)

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: Robert G. Dort, New York, Verfahren zum Färben von Fasern pflanzlichen und tierischen Ursprungs, u. a. aus regenerierter Cellulose, insbesondere aus Celluloseestern und -äthern, dad. gek., daß man die Faser, auch Wickelgut, durch Versprühen von Lsgg. von Farbstoffen in flüchtigen organ. Lösungsmm. mit h. Dämpfen oder Gasen ganz oder teilweise färbt. Die zur Durchführung des Verf. dienenden Vorr. sind durch Zeichnungen erläutert. (A. P. 1895 243 vom 15/3. 1929, ausg. 24/1. 1933.)

Celanese Corp. of America, Delaware, übert. von: Camille Dreyfus, New York, und Herbert Platt, Cumberland, Amerika, Verfahren zum Färben von Celluloseestern oder diese enthaltenden Baumwollgeweben, dad. gek., daß man die Celluloseester durch Behandeln mit wss. Lsgg. von Alkalien oberflächlich verseift, mit substantiven oder unl. Acetatseidefarbstoffen färbt u. gegebenenfalls mit Ätz- oder Buntätzpasten bedruckt. (A. P. 1884 620 vom 27/6. 1928, ausg. 25/10. 1932.)

Schmalz.

Silver Springs Bleaching and Dyeing Comp. Ltd., Francis Edward Mason und Tom Gladstone Allen, Congleton, Chester, England, Verfahren zum Anilinschwarzfärben von Fasern, Geweben oder Filmen, die ganz oder teilweise aus Celluloseacetat bestehen, dad. gek., daß man das Färbegut mit Anilindampf behandelt u. dann mit Nabichromat, K.Permanganat, Na-Hypochlorit u. Säure oder H₂O₂, Säure u. CuSO₄ enthaltenden gesätt. Kochsalzlsgg. die Färbung entwickelt. (E. P. 386 117 vom 5/1. 1932, ausg. 2/2. 1933.)

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zum Beuchen von Färbungen, gek. durch einen Zusatz von quaternären Ammoniumbasen, wie Nitrophenyl- oder Nitronaphthyltrialkylammoniumhydroxyden. (F. P. 739 475 vom 5/7. 1932, ausg. 12/1. 1933. Schwz. Prior. 18/7. 1931.) Schmalz.

Soc. pour la Fabrication de la Soie "Rhodiaseta", Seine, Frankreich, Verfahren zur Wiedergewinnung von unlöslichen Acetatseidefarbstoffen oder Entfärbungskohle aus Suspensionen, dad. gek., daß man den Suspensionen wss. Lsgg. von Salzen XV. 2.

höhermolekularer organ. Säuren, die durch Neutralsalze ausgesalzen werden, wie Natronseifen, u. darauf aussalzend wirkende Neutralsalze, wie Kochsalz, in Krystallform zusetzt. Die Seife wird zusammen mit dem Farbstoff oder der akt. Kohle ausgesalzen. Die erhaltenen Pasten können wieder zum Färben von Acetatseide oder zum Abziehen von Färbungen verwendet werden. (F. P. 732 265 vom 30/4. 1931, ausg. 15/9. SCHMALZ.

E. Hibino, Kyoto, Herstellung von batikartigen Yuzen-Mustern. Eine Wachsreserve, die sich ohne Anwendung von Lösungsmm. leicht entfernen läßt, erhält man durch Mischen u. Aufkochen von 500 Teilen Dextrin, 30 Teilen saurem Ton, ungefähr 6 Teilen weißem Wachs u. 100 Teilen Ammorriakwasser. (Japan. P. 100 311 vom 3/5. 1932, ausg. 12/5. 1933.)

BUCHERT.

K. Yunoki, Tochigi (Erfinder: Kimura, Tochigi), Herstellung von Kasuri-Mustern. Eine Kette, bestehend aus ungefärbtem oder ätzbar gefärbtem Garn, das mit Farbstoffen oder farbigen Ätzen bedruckt ist, wird mit zwei Arten von Schußfäden verwoben, von denen der eine Mangandioxyd u. Vanadiumehlorid enthält, der andere nichtätzbar gefärbt oder ungefärbt u. mit einem Pflanzenfarbstoff überfärbt ist. Nach dem Verweben wird mit einer Oxalsäure u. ein Red.-Mittel enthaltenden Ätzpaste bedruckt u. dann mit einer Lsg. eines Oxydationsfarbstoffes behandelt. (Japan. P. 100 290 vom 10/3. 1931, ausg. 12/5. 1933.)

Gerald Jacobs, New York, Verfahren zur Herstellung gesprenkelter Färbungen auf der Haarseite von Fellen, dad. gek., daß man Färbepräparate, die durch Mischen von verdickten Oxydationsmitteln mit verdickten, farbstoffbildenden Substanzen erhältlich sind, mit Schablonen aufdruckt. (Can. P. 296 310 vom 14/8. 1928, ausg. 7/1. 1930.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Friedrich Muth, Leverkusen-I. G.-Werk), Darstellung von Oxycarbazolcarbonsäurearylamiden, dad. gek., daß man in der Ringiminogruppe durch KW-stoffreste substituierte 2-Oxycarbazolo-carbonsäuren nach bekannten Verff. in ihre Arylamide überführt. - Z. B. werden 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carbonsäure (I) u. p-Chloranilin in Toluol gel. Bei 60-650 läßt man unter Rühren innerhalb 1/2 Stde. PCl3 zutropfen, erwärmt 1 Stde. zum Kp., hält das Reaktionsprod. 8 Stdn. bei dieser Temp., stellt dann mit Na₂CO₃ alkal., bläst mit Wasserdampf alles Flüchtige ab, saugt noch w. ab u. wäscht mit W. aus. Aus Pyridin umkrystallisiert erhält man das 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-4'-chlorbenzol in feinen Nadeln, F. 277-278°. - Löst man I u. I-Aminocarbazol in Dimethylanilin u. verfährt dann wie oben, so entsteht das 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-1'-carbazol, F. über 300°, in alkoh. NaOH l. — Analog erhält man 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylaminobenzol, F. 254°, — 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-2'-methoxybenzol, F. 188—190°. — 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-2'-methylbenzol, F. 193°, 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-2'-methyl-4'-methoxybenzol, F. 183°, — 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-2',5'-dimethoxybenzol, F. 245°, — 9-Methyl-2-oxy-carbazol-3-carboylamino-2'-methoxy-4'-chlorbenzol, F. 222°, — 9-Methyl-2-oxy-3-carboylamino-1'-naphthalin, F. 232°, - 9-Methyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-2'-naphthalin, F. 183°, — 9-Athyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-2'-methylbenzol, F. 187°, — sowie das 9-Phenyl-2-oxycarbazol-3-carboylamino-2'-methylbenzol, F. 135°. Diese Arylamide sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen, besonders solchen von tiefen Farbtönen, da die Ggw. eines KW-stoffrestes in der Ringiminogruppe eine überraschend starke Vertiefung des Farbtones bewirkt. (D. R. P. 576 966 Kl. 12p vom 13/1. 1932, ausg. 19/5. 1933. E. Prior. 30/10. 1931.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Wolfgang Gündel, Erlangen), Herstellung von Kondensationsprodukten, dad. gek., daß man Chinone u. aromat. Nitrosoverbb. in indifferenten organ. Lösungsmin. aufeinander einwirken läßt. — Gegebenenfalls arbeitet man bei erhöhter Temp. Als Lösungsmin. eignen sich besonders A. oder ein Gemisch von A. u. Hexan. Es entstehen tief gefärbte, sehr beständige krystallin. Verbb., die wahrscheinlich o-Dinitrone (o-Dianiloxyde) darstellen.

$$\bigvee_{v}^{O} \bigvee_{\substack{v \in C_{e}H_{5} \\ V \in C_{e}H_{5}}}^{V}$$

Aus 1,4-Benzochinon u. Nitrosobenzol entsteht die Verb. vermutlich nebenst. Zus. Durch Red. gehen die Verbb. in die bisher unbekannten 2,3-Arylinochinone bzw. -hydrochinone über, diese lassen sich ihrerseits mit aromat. Basen leicht in die 2,3,5-Triarylinochinone verwandeln. Die Kondensationsprodd. finden als solche oder nach weiteren Umwandlungen als Farbstoffe bzw. als Farbstoffzwischenprodd. Verwendung. Z. B. werden 1,4-Benzo-

chinon (I) u. Nitrosobenzol in A. + Hexan 3 Stdn. unter Rückfluß zum Kp. erhitzt. Nach dieser Zeit ist die anfänglich grüne Lsg. rotbraun geworden, u. die Abscheidung des Kondensationsprod. beginnt; nach weiterem 1-std. Kochen wird abfiltriert, der Nd. mit einem k. Gemisch aus A. u. Hexan gewaschen, die Mutterlauge weiter erwärmt u. nach 2 Stdn. eine zweite, nach weiteren 2 Stdn. eine dritte Fraktion des gebildeten Kondensationsprod. abgenommen. Man erhält ein braunrotes, metall. glänzendes krystallin. Pulver, das aus A. viereckige dünne, sich bei 179-1830 unter Verpuffen zers. Platten bildet. Das Kondensationsprod. aus I u. Nitrosobenzol läßt sich auch durch 23-tägiges Stehenlassen einer alkoh. Lsg. der Komponenten bei 15°, zweckmäßig unter Impfung mit bereits fertigem Kondensationsprod., gewinnen. — In analoger Weise lassen sich erhalten die Kondensationsprodd. aus: I u. p.Nitrosotoluol, aus h. A. rotbraune, bei 159—160° verpuffende Krystalle, — I u. p-Nitrosodimethylanilin (II), dunkelgefärbtes (braunstichiges) Pulver mit braunrotem Oberflächenglanz, bei 182 bis 1830 verpuffend, in Lsg. tiefblau gefärbt. Die in W. sll. mineralsauren Salze geben braunrote Lsgg.; freie Base sll. in k. Aceton, Chlf. u. Dioxan, zl. in h. Bzl. u. A. u. läßt sich aus diesen unter Verwendung von viel Lösungsm. umkrystallisieren, in Ä., PAe. u. W. unl., gegen Alkali, besonders in der Wärme, unbeständig, wobei sich ein widerwärtiger Isonitrilgeruch bemerkbar macht, - Dichlorchinon u. II, aus Bzl. dunkelrotbraune, schuppige Krystalle mit violettbraunem Oberflächenglanz, zwischen 180 u. 183° verpuffend, in Lsgg. tiefblau gefärbt, in h. Bzl., Aceton, Dioxan u. Chlf. sll., in Ä. u. CCl₄ wl., in PAe. u. W. unl., ebenfalls alkaliempfindlich, die in W. sll. mineralsauren Salze geben braunrote Lsgg., - Monotoluidinochinon u. II aus Chlorbenzol oder Nitrobenzol lange, dünne, braune Nadeln mit außerordentlich hohem F., im allgemeinen swl., in A., A., Aceton, PAe. u. W. weder k. noch h. l., in k. Bzl. nur wenig I., etwas l. in k. Dioxan u. Chlf., gibt mit konz. H₂SO₄ eine tiefblauviolette Färbung, gegen Alkali, selbst in der Wärme von bemerkenswerter Beständigkeit, besitzt Farbstoffcharakter, — a-Naphthochinon u. II dunkelrotbraun gefärbtes, als Küpenfarbstoff verwendbares Krystallpulver, aus Bzl. oder Chlf. mit PAe. abgeschieden zeigen die violettroten Krystalle metall. Oberflächenglanz, ausgesprochene Base, selbst in organ. Lösungsının. tiefblau gefärbt, sll. in Chlf., Pyridin u. Dioxan, weniger l. in k. Aceton u. Bzl., swl. in k. A., unl. in A., PAe. u. W., gegen Alkali recht beständig; erst beim Kochen mit 50% ig. KOH entstehen unangenehm riechende Zersetzungsprodd., Salze der Mineralsauren geben gelbbraune Lsgg., - 2,3-Dichlorchinon u. p-Nitrosodiphenylamin (III), aus Chlf. + Bzl. metall. glänzende, zu Sternehen vereinigte blauviolette Nadeln, sll. in Aceton, Dioxan u. Chlf., zl. in Bzl. u. A., wl. in A., mit tiefblauer Farbe, unl. in PAe. u. W., beim Kochen mit starkem Alkali ist deutlich Isonitrilgeruch wahrzunehmen, sehr schwache Base, verd. Säuren sind ohne Einw., mit konz. HCl eine tiefcarminrote Lsg. des Salzes gebend, aus der sich beim Verd. mit W. die blaue Base wieder abscheidet. — Toluchinon u. II beim Erhitzen auf höhere Tempp. verpuffendes braunrotes Krystallpulver, tiefblaue Lsgg. gebend, etwas leichter l. u. leichter krystallisierend als das Kondensationsprod. aus I u. II, sonst diesem in den Eigg. sehr ähnlich, — I u. p-Nitroso-N-methyl-N-benzylanilin ebenfalls der Verb. aus I u. II in den Eigg. außerordentlich gleichend, — sowie aus: p-Toluidino-1,4-benzochinon u. III gelbbraune Krystalle, Wolle aus der Küpe in gelbbraunen Tönen von guten Echtheitseigg. fürbend. (D. R. P. 563 968 Kl. 12 o vom 17/3. 1931, ausg. 11/11. 1932.) SCHOTTLADNER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Robert Sedlmayr, Aussig a. E., und Wilhelm Eckert, Höchst a. M.), Darstellung von Diacidylderivaten des Naphthalins, dad. gek., daß man in Abänderung des D. R. P. 525187 auf Naphthalin aromat. oder aliphat. Säurechloride in mindestens einer für den Eintritt von 2 Acylresten erforderlichen Menge in Ggw. von AlCl₃ bei einer etwa 100° nicht übersteigenden Temp. einwirken läßt. — (Hierzu vgl. F. P. 642907; C. 1929. I. 2237.) Nachzutragen ist folgendes: Man trägt z. B. in Cl·CH₂COCl unter Eiskühlung u. Rühren AlCl₃ ein, verrührt das Gemisch bei 15° einige Zeit u. trägt dann bei 50° innerhalb 2 Stdn. Naphthalin (I) ein, wonach 6 Stdn. bei 60° verrührt wird. Nach Zers. mit W. erhält man in guter Ausbeute ein Dichloracetylnaphthalin, aus Eg. Krystalle, F. 142—144°, in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe l. — Weitere Beispiele betreffen die Darst. von 4,4'-Dichlor-I,5-dibenzoylnaphthalin, aus Chlorbenzol Krystalle, F. 188—189°, aus I u. 4-Chlorbenzoylchlorid, — von 3,3'-Dichlor-I,5-dibenzoylnaphthalin, F. 204—205°, aus I u. 3-Chlorbenzoylchlorid, — von 3,4'-Tetrachlor-I,5-dibenzoylnaphthalin, F. 224°, aus I u. 3,4-Dichlorbenzoylchlorid, — sowie von 2,6-Dimethyl-I,5-dichlor-4,8-dibenzoylnaphthalin, aus Nitrobenzol Krystalle, F. 283—285°, in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe l.,

aus 2,6-Dimethyl-1,5-dichlornaphthalin u. Benzoylchlorid. Die Ketone sind wertvolle Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen. (D. R. P. 576 253 Kl. 120 vom 31/5. 1927, ausg. 9/5. 1933. Zus. zu D. R. P. 525 187; C. 1931. II. 1933.) Schottländer.

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Berthold Stein, Mannheim), Darstellung von Anthrachinonderivaten, dad. gek., daß man 1-Halogen-2-aminoanthrachinone, bei denen die beiden H-Atome der NH2-Gruppen durch die Carbonylgruppen einer Dicarbonsäure ersetzt sind, zusammen mit molekularen Mengen von 1-Halogen-2-alkylanthrachinonen in Ggw. von Metallen erhitzt. — Man kann bei Ggw. oder ohne säurebindende Mittel oder auch von Lösungs- u. Verdünnungsmitteln arbeiten. Als Dicarbonsäuren eignen sich Bernsteinsäure oder Phthalsäure, als Metall besonders Cu. Man erhält nach dem Verf. in guter Ausbeute Dianthrachinonyle, in organ. Lösungsmm. wl. u. gelb gefärbt, die Ausgangsstoffe für Farbstoffe bilden. Z. B. trägt man in sd. C10H8 ein Gemisch aus 1-Chlor-2-phthaliminoanthrachinon, 1-Chlor-2-methylanthrachinon u. Cu-Pulver ein u. erhitzt unter gutem Rühren mehrere Stdn. zum Kp. Dabei scheiden sich gelbe Krystalle aus. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, verd. man das Reaktionsgemisch mit wenig Chlorbenzol, saugt w. ab, wäscht mit Chlorbenzol nach u. entfernt die anorgan. Bestandteile durch Auskochen mit verd. HNO₃. Das in guter Ausbeute entstandene 2-Phthalimino-2'-methyl-1,1'-dianthra-chinonyl, einheitliche gelbe Krystalle, in 90% ig. H₂SO₄ mit hellgelber, beim Erwärmen zunächst nach Orange, bei höherer Temp. nach Violett umschlagender Farbe I. Die Verb. ist Cl-frei u. schm. oberhalb 360°. (D. R. P. 567 755 Kl. 12 q vom 11/9. 1931, ausg. 9/1. 1933.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Berthold Stein, Mannheim), Darstellung von Anthrachinonverbindungen, dad. gek., daß man die Dianthrachinonylverbb. gemäß D. R. P. 567 755 (vorst Ref.) mit Mitteln behandelt, die den Säurerest abspalten, u. die Prodd. gegebenenfalls weiter kondensiert. — Die erhaltenen Verbb. sind teils Küpenfarbstoffe, teils Zwischenprodd. zur Herst. von Farbstoffen. — Die nach dem Beispiel 1 des D. R. P. 567 755 erhältliche 1,1'-Dianthrachinonylverb. verrührt man in feinverteilter Form mit einer Mischung aus Pyridin u. Hydrazinhydrat bei 30°, bis das Ausgangsmaterial in Lsg. gegangen ist, saugt vom phthalsauren Hydrazin ab u. versetzt das Filtrat langsam mit W.; die sich hierbei in orange gefärbten Prismen abscheidende Verb. ist wahrscheinlich 2-Amino-2'-methyl-1,1'-dianthrachinonyl, seine Lsg. in organ. Fll. ist gelb. Man erhitzt die Lsg. der nach D. R. P. 567 755 erhältlichen Dianthrachinonylverb. in H₂SO₄ auf 100° u. dann auf 140°; wenn keine Farbänderung mehr festzustellen ist, kühlt man auf 100°, rührt etwas W. ein, wobei die Temp. auf 120° steigen kann, die abgeschiedenen kupferglänzenden Kryställchen wäscht man mit 80°/oig. H₂SO₄ u. dann mit W. neutral. Das Prod. färbt Baumwolle aus der Küpe leuchtend orangefarben, die Färbungen sind wesentlich röter als Färbungen des Pyranthrons. — Das 2-Amino-2'-methyl-1,1'-dianthrachinonyl liefert beim Erhitzen mit Anilinehlorhydrat u. Anilin oder beim Erhitzen mit 5°/oig. NaOH einen Phenanthridinabkömmling. (D. R. P. 569 878 Kl. 22b vom 20/9. 1931, ausg. 9/2. 1933.) Franz.

Anilinchlorhydrat u. Anilin oder beim Erhitzen mit 50/0ig. NaOH einen Phenanthridinabkömmling. (D. R. P. 569 878 Kl. 22b vom 20/9. 1931, ausg. 9/2. 1933.) Franz.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Paul Nawiasky, Ludwigshafen a. Rh., Berthold Stein, Mannheim, und Anton Vilsmeier, Ludwigshafen a. Rh.), Darstellung von Derivaten des 1,1'-Dianthrachinonyls, dad. gek., daß man in Weiterbldg. des Verf. nach D. R. P. 558 474 solche 1-Halogen-2-aminoanthrachinone, bei denen die beiden H-Atome der NH₂-Gruppe durch die CO-Gruppen aliphat. Dicarbonsäuren ersetzt sind, mit Metallen erhitzt. — Man erhält Verbb. mit ganz ähnlichen Eigg. wie diejenigen der Prodd. des Hauptpatents, die ebenfalls als Ausgangsstoffe für die Darst. von Farbstoffen wertvoll sind. Z. B. wird 1-Chlor-2-succiniminoanthrachinon (I), erhältlich durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid u. 1-Chlor-2-aminoanthrachinon auf 200—500° u. Absublimieren des überschüssigen Anhydrids im Vakuum, mit Cu-Pulver gemischt u. in sd. C₁₀H₈ eingetragen. Man hält dann so lange im Sieden, bis kein unverändertes I mehr nachzuweisen ist, verd. mit Chlorbenzol, saugt ab u. wäscht mit Chlorbenzol ab. Nach Entfernen der Beimengungen in üblicher Weise hinterbleibt das 2,2'-Succinimino-1,1'-dianthrachinonyl in Form gelblicher Krystallkörner, in konz. H₈SO₄ mit gelber Farbe 1.; beim Erhitzen wird diese Lsg. blaurot. Die Verb. ist Cl-frei u. schm. oberhalb 300°. (D. R. P. 564 788 Kl. 12 q vom 1/3. 1931, ausg. 23/11. 1932. Zus. zu D. R. P. 558 474; C. 1932. II. 2737.) Schottl.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Heinz Scheyer), Frankfurt a. M.,

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Heinz Scheyer), Frankfurt a. M., Herstellung von Kondensationsprodukten aus Methylenanthronen, 1. dad. gek., daß man Methylenanthron, seine Derivv. oder Substitutionsprodd., mit Ausnahme solcher, bei

denen ein oder beide H-Atome der CH₂-Gruppe durch einen Phenylrest ersetzt sind, mit sauren Kondensationsmitteln, wie AlCl₃, erwärmt. — 2. dad. gek., daß man zwecks Abscheidung von stark gefärbten Zwischenkörpern auf die genannten Anthronderivv. entweder mildere Kondensationsmittel, wie alkoh. HCl, alkoh. H₂SO₄ oder HCO₂H, oder stark wirkende Kondensationsmittel, wie wasserfreie Metallchloride, bei niederer Temp. oder unter Zusatz geeigneter Verdünnungsmittel einwirken läßt. — In ersterem Falle entstehen fast farblose, unter Zers. sehm., in H₂SO₄ mit schwach gelber Farbe 1., in Alkalien unl., in organ. Lösungsmm., wie Chlf., Chlorbenzol oder Nitrobenzol 1. Verbb., die aus letzteren krystallisiert erhalten werden können. Vermutlich treten je 2 Moll. Methylenanthron (I) unter Bldg. eines Deriv. des 5,6,11,12-Dibenzoperylenchinons-4,10 nach folgendem Schema zusammen:

während unter den angeführten milderen Bedingungen der Rk. stark gelb gefärbte, mit alkoh.-wss. Alkalien gelbrot gefärbte Lsgg. liefernde Prodd. entstehen. Samtliche Verbb. sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst. von Farbstoffen. Z. B. wird I mit AlCl₃ u. NaCl so lange bei ca. 140° gerührt, bis in einer Probe kein unverändertes I mehr nachweisbar ist, was nach etwa 1 Stde. der Fall ist. Man bringt die Schmelze in Eiswasser, trennt den Nd. von der Fl. u. reinigt ersteren durch Ausziehen mit wss.alkoh. Lauge. Aus Toluol erhält man die Verb. II in fast farblosen stäbehenförmigen Krystallen. — Aus Methylen-2-chloranthron (III), durch Einw. von CH_2O auf in CH_3OH suspendiertes 2-Chloranthron in Ggw. von Piperidin gewonnen, entsteht in ähnlicher Weise eine Verb. IV, die nach Behandeln mit CrO₃ in Eg. ein fast farbloses Pulver bildet. - Wird I unter Rühren langsam mit HCO₂H zum Kp. erhitzt, bzw. mit CH₃OH u. konz. HCl unter Rückfluß gekocht, so färbt sich die Lsg. fast augenblicklich gelb u. es bildet sich ein schön krystallin. gelber Nd., der h. von der Fl. getrennt wird, wenn eine entnommene Probe in H₂SO₄ nicht mehr die kräftig grüne Fluorescenz von I zeigt. Aus Eg. erhält man die Verb. V rein mit F. 2540. Beim Erhitzen mit AlCl3 in Ggw. von NaCl auf ca. 140° geht sie in die Verb. II über. — Kocht man III mit Eg. u. konz. H₂SO₄ unter Rückfluß, so gewinnt man die *Verb*. VI in gelben Krystallen, die roh bei ca. 284° schm. (D. R. P. 566 518 Kl. 12 o vom 19/10. 1930, ausg. 19/12. 1932 u. D. R. P. 571 523 [Zus.-Pat.] Kl. 12 o vom 4/12. 1930, ausg. 1/3. 1933. Schwz. PP. 155 773 vom 16/9. 1931, ausg. 16/9. 1932. D. Prior. 18/10. 1930. 157 657 vom 16/9. 1931, ausg. 16/12. 1932. D. Prior. 3/12. 1930.) SCHOTTLÄNDER.

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges. (Erfinder: Heinz Scheyer), Frankfurt a. M., Herstellung von Kondensationsprodukten, dad. gek., daß man Methylenanthron u. seine Substitutionsprodd. oder die nach dem Verf. des D. R. P. 571 523; vorst. Ref. erhältlichen Umwandlungsprodd. in alkal. Lsg. mit energ. wirkenden Oxydationsmitteln, wie Chlorlauge, K₃Fe(CN)_n, IKMnO₁ u. a., behandelt. — Z. B. wird die nach D. R. P. 571 523 erhältliche Verb. V, F. 254° in CH₃OH u. 26,6°/₆ig. NaOH gel., hierauf sofort beim Kp. unter kräftigem Rühren Chlorlauge von ca. 14°/₀ Cl-Geh. rasch zutropfen gelassen, bis die ursprüngliche gelbrote Lösungsfarbe der Fl. verschwunden ist. Der farblose Nd. wird abgetrennt, alkalifrei gewaschen u. getrocknet. Nach Behandeln mit Bzl. u. Umkrystallisieren aus Chlorbenzol erhält man das Kondensationsprod. I in chlorbenzolhaltigen Stäbchen, F. 255—260° unter Zers., in konz. H₂SO₄ mit goldgelber Farbe l., unl. in Alkali. — I kann auch durch Oxydation der Verb. V mit KMnO₄ in sd. methylalkoh. NaOH, bzw. durch Oxydation von Methylenanthron in alkal. Lsg. mit Chlorlauge wie oben gewonnen werden. — Die aus Methylen-2-chloranthron nach D. R. P. 571 523 erhältliche Verb. VI liefert bei der Oxydation mit NaOCl in methylalkoh.-alkal. Lsg. in der Wärme ein Kondensationsprod. II, aus Chlf. u. Fällung mit Ä. farblose Krystalle, F. ca. 294° unter Zers., in konz. H₂SO₄ mit orangegelber Farbe l., in Alkalien unl. Die Verbb. sind wertvolle Zwischenprodd. für die Herst.

von Farbstoffen. (D. R. P. 575 948 Kl. 12 o vom 18/3. 1931, ausg. 5/5. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Georg Kränzlein, Höchst a. M., und Martin Corell, Frankfurt a. M.), Darstellung von 4,8- und 5,8-Dihalogenbenzanthronen, dad. gek., daß man 1,5- oder 1,4-Dihalogenanthrachinon mit Aerolein erzeugenden Mitteln in Ggw. von Reduktionsmitteln behandelt. — Eine völlige oder teilweise Abspaltung der an sich besonders reaktionsfähigen α-ständigen Halogenatome unter Ersatz durch H erfolgt bei dem Verf. nicht. Die Prodd. finden für die Herst. von Farbstoffen Verwendung. Z. B. wird 1,4-Dichloranthrachinon, F. 184 bis 186°, unter Rühren in konz. H₂SO₄ gel., in die Lsg. bei 20—30° in kleinen Anteilen Al-Pulver eingetragen u. wenn sämtliches Al verbraucht ist 78°/₀ig. H₂SO₄ zugefügt. Nach weiterer Zugabe von Glycerin bzw. Acetin wird vorsichtig auf 130—140° geheizt u. bei dieser Temp. gehalten. Hierbei färbt sich die Lsg. rot. Nach Zers. mit W. wird abgesaugt u. neutral gewaschen. Durch Umkrystallisieren u. Sublimieren im Vakuum wird das Rohprod. gereinigt. Das in 75°/₀ig. Ausbeute erhaltene 5,8-Dichlorbenzanthron, F. 157—158°, ist in konz. H₂SO₄ mit roter Farbe u. schwachbrauner Fluorescenz l. — Erhitzt man eine Lsg. von 1,5-Dichloranthrachinon, F. 232°, in 82°/₀ig. H₂SO₄ mit Glycerin u. Anilinsulfat auf 130—140°, so erhält man 4,8-Dichlorbenzanthron, aus Eg. oder Chlorbenzol Krystalle, F. 154—155°. (D. R. P. 562 388 Kl. 12 o vom 12/10. 1929, ausg. 25/10. 1932.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M. (Erfinder: Ernst Herdieckerhoff, Opladen, und Eduard Tschunkur, Köln-Mülheim), Darstellung von Indolen, dad. gek., daß man Salze von Mineralsäuren oder sich analog verhaltenden organ. Säuren mit aromat. Hydrazinen, zweckmäßig unter Zusatz von geringen Mengen an Mineralsäuren oder sich analog verhaltenden organ. Säuren oder Mischungen derselben, in wss. oder sehwach saurer Aufschlämmung, gegebenenfalls unter Druck, in der Wärme in An- oder Abwesenheit von indifferenten Lösungsmm. mit aliphat. oder aliphat. aromat. Ketonen kondensiert. — Es gelingt so, sehr leicht in einem Arbeitsgang sofort aus den aromat. Hydrazinen u. den für die Indolsynthese geeigneten Ketonen die entsprechenden Indole in guter Ausbeute zu erhalten. Die Rk. verläuft sowohl bei im aromat. Kern des Hydrazins durch NO₂-, wie auch durch NH₂-, OH-, Oxalkyl- oder Alkylresten substituierten Hydrazinen in der gleichen Richtung. Gegebenenfalls empfiehlt es sich, zwecks Erhöhung der Ausbeute an Indol dem W. auf 1 Mol. des Hydrazinsalzes einen Überschuß von ca. 1/2 Mol. Mineralsäure zuzusetzen. An Stelle der Mineralsäuren lassen sich auch organ. Sauren, wie 1,5-Naphthalindisulfonsäure, verwenden. Die Dauer der Rk. beträgt im allgemeinen nur ca. 1-2 Stdn. Die Temp. der Indolbldg. hangt von der Art des Ketons ab. Alle Ketone mit mindestens einer zur CO-Gruppe benachbarten CH2-Gruppe, wie Methyläthylketon, Cyclohexanon oder Diäthylketon kondensieren bereits unter 100°, ausgenommen das Phenylbenzylketon, das auf 120-140° erhitzt werden muß, dagegen nur CH₃-Gruppen zur CO-Gruppe enthaltende Ketone erst bei höheren Tempp. unter Druck, z. B. Aceton bei ca. 120°, Acetophenon bei ca. 1500, zum entsprechenden Indol. Z. B. wird p-Methoxyphenylhydrazinhydrochlorid mit Methyläthylketon in 100/0 ig. CH3CO2H suspendiert u. unter gutem Rühren ca. 2 Stdn. auf 95° erhitzt. Die Kondensation ist dann beendet. Die Abscheidung des 2,3-Dimethyl-5-methoxyindols, F. 114-115°, erfolgt entweder durch Dampfdest., indem das überschüssige Keton u. darauf das Indol getrennt abgetrieben werden, oder durch Extraktion mit einem Lösungsm., wie Bzl., u. nachfolgende Dest. im Vakuum. — Durch ca. 2-std. Erhitzen von α-Naphthylhydrazinhydrochlorid mit Aceton in 10% oig. CH₂CO₂H + etwa 30% ig. HCl unter Druck auf 120%, erhält man 2-Methylnaphthindol, F. 132°. — 2-Phenylindol, F. 185°, entsteht bei 2-3-std. Erhitzen von Phenylhydrazinhydrochlorid mit Acetophenon in verd. wss. HCl unter Druck auf 160°. — Erhitzt man m-Oxyphenylhydrazin mit Cyclohexanon in W. unter Zusatz von Naphthalin-1,5-disulfonsäure einige Zeit auf 90-95°, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute 1,2,3,4-Tetrahydro-7-oxycarbazol, F. 1640. — Bei 2-3-std. Erhitzen von Phenylhydrazinhydrochlorid mit Benzylphenylketon in 85% ig. A. unter Druck auf ca. 130° gewinnt man das 2,3-Diphenylindol, F. 122—123°. Die Indole sind wertvolle Zwischenprodd. für die Darst. von Farbstoffen. (D. R. P. 574 840 Kl. 12p vom 1/11. 1931, ausg. 20/4. 1933.) SCHOTTLÄNDER.

N. J. Parlaschkewitsch, U. S. S. R., Verfahren zum Lösen von Schmelzen aus gelben oder braunen Schwefelfarbstoffen. Die h. Schmelzen werden mit einer h. Ätzakkalilsg. überschichtet u. gleichzeitig ein Rührer in Bewegung gesetzt, der während

des Auflösens immer tiefer gesenkt wird. (Russ. P. 27428 vom 16/4. 1931, ausg. 31/8. 1932.)

A. J. Kolinski, U. S. S. R., Herstellung von Farbpigmenten. Ag-, Cu-u./oder Hg-Salze werden gegebenenfalls unter Zusatz von Disulfit mit KJ in molekularen Mengen in einem Emulsor bei 40-60° in Rk. gebracht. (Russ. P. 27 430 vom 21/4. 1931, ausg. 31/8. 1932.)

I. A. Rossel und S. G. Frankfurt, U. S. S. R., Verfahren zur Herstellung von Lithopone. Das nach dem Verf. des Russ. P. 23 505 erhaltene Red.-Prod. wird ausgelaugt, mit Na-Disulfat versetzt u. bei 400—500° geglüht. (Russ. P. 27 429 vom 12/1. 1929, ausg. 31/8. 1932. Zus. zu Russ. P. 23 505; C. 1932. II. 781.) RICHTER.

Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München, Druckfarben. Bei der Herst. der Farbe, deren fl. Bestandteil überwiegend aus Paraffin-KW-stoffen bestcht, wird ein bei der Lackherst. gebräuchliches Lösungsm. verwendet, das 2 O-Atome u. eine Kette von 2 C-Atomen enthält u. dessen Kp. zwischen 90 u. 170° liegt. Ein solches Lösungsm. ist z. B. Äthylen-Glykolmonoäthyläther. (Vgl. Ref. E. P. 371202; C. 1932. II. 3312.) (E. P. 390 641 vom 7/4. 1932, ausg. 4/5. 1933. D. Prior. 9/5. 1931.)

S. W. Kljutscharew und S. P. Makarow, U. S. S. R., Herstellung von Druckfarben aus Anilinschwarz. Der Mischung, bestehend aus Anilinsalz, Anilin, Chlorat u. einem O₂-Überträger wird eine wss. Lsg. von p-Phenylendiamin, m-Toluylendiamin, Resorein, NH₄-Rhodanat, Mononatriumphosphat u. gegebenenfalls Glykol u. darauf gepulvertes Hydrosulfit zugesetzt. (Russ. P. 27 932 vom 9/11. 1928, ausg. 31/10. RICHTER.

Hans Kurz, Wien, Tiefdruckfarbe. Die Pigmente werden mit einem Bindemittel angerieben, welches nur aus einer Lsg. von Harz in wss. Alkali besteht u. das ohne Zusatz von wasserlöslichen organ. Lösungsmm. hergestellt ist. Dem Bindemittel können Kolloide, wie Casein oder Leim, oder ein äther. Öl zugesetzt sein. (E. P. 390 780 vom 5/12. 1932, ausg. 4/5. 1933. Oe. Prior. 3/12. 1931.)

vom 5/12. 1932, ausg. 4/5. 1933. Oe. Prior. 3/12. 1931.)

GROTE.

I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. M., Schmelzpulver zum Herstellen reliefartiger Drucke oder Schriften, bestehend aus Polymerisationsprodd., die die Gruppe CH₂—C< enthalten. — Geeignete Prodd. sind z. B. die Polymeren von organ. oder anorgan. Estern des Polyvinylalkohols, von Polyvinyläthern, Styrolen u. Derivv., Acrylsäure u. Derivv. (D. R. P. 576 389 Kl. 15 k vom 17/3. 1932, ausg. 10/5. 1933.)

GROTE.

S. P. Surowzew, U. S. S. R., Verfahren zum Erzeugen brauner Zeichnungen im Druck durch Oxydation von α-Naphthylamin. Als Druckpaste wird eine Mischung aus Cu-Chromat, α-Naphthylamin, Chlorat u. den üblichen Verdickungsmitteln verwendet. (Russ. P. 27 370 vom 4/1. 1931, ausg. 31/8. 1932.)

RICHTER.

Ullstein A.-G. und Julius Bekk, Berlin, Herstellung von Flachdruckformen, dad. gek., daß der metall. Überzug auf beliebige Unterlagen durch Kathodenzerstäubung hergestellt wird. — Die Kathodenzerstäubung kann im hohen Vakuum vorgenommen u. als Druckformträger können elast. Unterlagen, wie Gummitücher oderwalzen verwendet werden. (D. R. P. 578 043 Kl. 15b vom 15/9. 1931, ausg. 9/6. 1933. Zus. zu D. R. P. 553 287; C. 1932. II. 1241.)

Masehinenfabrik Max Kroenert G. m. b. H., Altona, Herstellen von Druckformen für den Kautschukwalzendruck, 1. dad. gek., daß eine Platte aus unvulkanisiertem Kautschuk mit einem Kunststoffblatt, z. B. aus Celluloschydrat oder -acetat, bedeckt u. unter Aufpressen der Matrize auf das Kunststoffblatt in üblicher Weise unter Druck u. Hitze vulkanisiert wird. — 2. dad. gek., daß das geprägte Kunststoffblatt von der Kautschukunterlage abgestreift u. auf einer anderen Platte oder Walze aus vulkanisiertem Kautschuk oder einem sonstigen elastischen Stoff befestigt wird. (D. R. P. 576 328 Kl. 15 b vom 10/5. 1932, ausg. 10/5. 1933.)

XI. Harze. Lacke. Firnis. Plastische Massen.

Walter Gamm, Über die Auflösung von Harzen in Alkali. II. Die Herstellung der Harzlösungen in der Papierindustrie. Nachtrag zur C. 1933. I. 2471 ref. Arbeit. (Kolloid-Z. 62. 348—50. März 1933. Leipzig, Kolloid Abt. des Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) Rog.

Wolfgang Ostwald und Walter Gamm, Über die Auflösung von Harzen in Alkali. III. Auflösung von Kopalen, Bernstein und anderen Harzen in Natronlauge. (II. vgl. vorst. Ref.) Bei der Auflösung von span. Kolophonium, Mastix, Bernstein, Zanzibar-

Kopalen, niederländ.-ind. Kopalen, Manila-Kopalen, Kongo-Kopalen, Kauri-Kopalen, Angola-Kopal, Pontianac-Dammarharz in NaOH ist die gel. bzw. peptisierte Menge von der Bodenkörpermenge abhängig. Trägt man die gel. Menge in Abhängigkeit von der eingewogenen Harzmenge für die verschiedenen Prodd. auf, so zeigen sich zwei verschiedene Typen von Löslichkeitskurven. Die einen verlaufen nach der Art von Parabeln höherer Ordnung, konkav zu der Achse "eingewogene Menge", u. sind spezif. für die Auflösung eines Bodenkörpers, der ein Gemisch von Anteilen verschiedener Löslichkeit darstellt. Die anderen haben einen lang gestreckten S-förmigen Verlauf, wobei also die Löslichkeitskurve mit steigender eingewogener Menge nach anfänglich steilerem Anstieg flacher, dann wieder steiler wird, um dann die übliche — flachere — Neigung an-zunehmen. Diese Kurvenform zeigt sich bei Auflösungen, bei denen eine zuerst in Lsg. gegangene, selbst kolloide Fraktion sekundär eine zweite, schwerer l. Fraktion in Lsg. bringt. — Bei steigender NaOH-Konz. u. konstanter Bodenkörpermenge nimmt im Gegensatz zu Kolophonium bei Kopalen die Löslichkeit ständig zu u. zeigt kein Maximum. - Die Löslichkeitskurven verändern sich nicht, wenn man statt eines nicht vorbehandelten Harzes ein bereits zum Teil peptisiertes verwendet. - Auf die Löslichkeit eines rezenten Kongo-Kopals wirkt eine Temp.-Erhöhung von 20° auf 50° nicht nur stark erhöhend, sondern bewirkt auch eine Veränderung des Typus der Löslichkeitskurve; hierfür steht eine endgültige Erklärung noch aus. (Kolloid-Z. 62. Rogowski. 324-35. März 1933.)

Wolfgang Ostwald und Walter Gamm, Über die Auflösung von Harzen in Alkali. IV. Auflösung von Kunstharzen, Schellack und Palmitinsäure in Natronlauge. (III. vgl. vorst. Ref.) Bei der Auflösung von Albertol u. Bakelit in NaOH ist die gel. bzw. peptisierte Menge von der relativen Bodenkörpermenge abhängig. Der Form der Löslichkeitskurven nach hat man hier eine Mischkörperpeptisation (vgl. III.) vor sich. Das gleiche gilt auch für die alkohol-leicht- u. schwerlöslichen Fraktionen des Schellack-Reinharzes, während dessen alkoholunl. Fraktion, sowie auch die Palmitinsäure bei kleinen Bodenkörpermengen ein scharfes Maximum in der Peptisationskurve aufweist. (Kolloid-Z. 63. 93—98. April 1933.)

H. Jones, Farben und Kunstharze. I. Anforderungen an Farbstoffe für plast. Massen. Vor- u. Nachteile bei der Verwendung von anorgan. u. organ. Farbstoffen. Einfluß von Weißpigmenten auf Lichtechtheit u. Hitzebeständigkeit der Farbtöne. Gesucht wird besonders ein Farbstoff, der ohne Zusatz von Weiß Preßmassen leuchtend blau anzufärben gestattet. (Brit. Plastics moulded Products Trader 4. 538—39. Mai 1933.)

W. Wolff.

Ed. H. Bucy, Vordispergierte Pigmente. Ein neuer Fortschritt in der Lackherstellung. Die Pigmente sind in der trockenen Nitrocellulose dispergiert. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 10. 16. 18/5. 1933.)

Wilborn.

Carl A. Henlein, Farben für Celluloselacke. Allgemeine Übersicht. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 10. 17—19. 49. 18/5. 1933.)
WILBORN.

Hans Wolff und B. Rosen, Neue Untersuchungen über Nitrocelluloselacke. Vff. untersuchten das Verh. von Nitrocelluloselacken mit Alkydal ST gegenüber Nitrolacken n. Art mit Harzester u. Nitrocellulose-Ölkombinationslacken. Das Alkydal besitzt weichmachende Eigg., verhält sich aber vorwiegend wie eine Harzkomponente, es bedarf daher einer hinreichenden Menge Weichmacher. Bei sehr hoher Härte u. guter Reißfestigkeit ist die Dehnbarkeit der Filme bedeutend besser als die der entsprechenden Esterharz-Nitrocellulosefilme. Die Wetterbeständigkeit der Nitrolacke wird durch hinreichende Mengen Alkydal u. Weichmacher — wahrscheinlich infolge Erhöhung der Haftfestigkeit — wesentlich verbessert. Auch bei der Wetterprüfung von Weißemaillen schnitten die Alkydallacke am besten ab. (Farben-Ztg. 38. 989—92. 1020—21. 10/6. 1933. Berlin.)

W. C. Wilson, Die Anwendung von Celluloselacken für architektonische Anstriche. Vielseitigkeit der modernen Lacke für Innenanstriche. Streichbarkeit. Gute Haftfestigkeit durch Caseinfarben-Zwischenschicht zu erreichen. (Paint, Oil chem. Rev. 95. Nr. 10. 14—15. 18/5. 1933.)

WILBORN.

G. S. Petrow. U. S. S. R., Herstellung von Kunstharzen. Die durch Oxydation von Mineralöldestillaten erhaltenen Säuren werden in Ggw. von Aminen mit Aldehyden kondensiert. (Russ. P. 27 468 vom 27/3. 1931, ausg. 31/8. 1932.)

RICHTER.

G. W. Milwitzki und B. W. Maxorow, U. S. S. R., Darstellung von Glyptalharzen. Die Kondensation von Glycerin u. Phthalsäureanhydrid erfolgt bei 180—220° in

Ggw. von Paraffinoxydationsprodd. (Russ. P. 27789 vom 8/9. 1931, ausg. 30/9. 1932.)

G. S. Petrow, U. S. S. R., Herstellung von Phenolaldehydkondensationsprodukten. Die erste Kondensationsstufe wird in Ggw. einer Mischung aus Bernstein- u. Oxal- oder Milchsäure durchgeführt, während die Endkondensation in Ggw. einer Lsg. von Oxaloder Milchsäure in hochsd. Alkoholen, wie Glycerin, Polyglycerinen, Glykolen, Amylalkohol oder Mischung derselben, durchgeführt wird. (Russ. P. 27053 vom 27/7. 1931, ausg. 31/7. 1932.)

"Herold" Akt.-Ges., Hamburg, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von gewolkten oder marmorierten Kunstharzkörpern, 1. dad. gek., daß verschiedenartig gefärbte noch fl. Harzphasen aus getrennten Behältern in ein gemeinsames drehbares Mundstück eingeführt u. durch dieses Mundstück unter dessen Drehung den Formen zugeführt werden. — 2. dad. gek., daß während der Harzzuführung die Formen ebenfalls u. zwar gegenüber dem Mundstück, anderssinnig gedreht werden. — 3. dad. gek., daß ein unter Druck zu setzender, zwei- oder mehrteiliger Behälter für die verschieden gefärbten fl. Harzphasen durch Leitungen für jede Harzphase mit einer drehbaren Düse verbunden ist, auf die die zu füllenden Formen aufgesetzt werden. — 4. noch ein Vorriehtungsanspruch. (D. R. P. 576 140 Kl. 39a vom 16/9. 1931, ausg. 8/5. 1933.)

XII. Kautschuk, Guttapercha. Balata.

A. W. Buschtujew, U. S. S. R., Herstellung von Kautschukgegenständen. Die Gegenstände werden aus Gummi unter Zusatz von Aldelnaphthylamin, Pyrogallel oder Hydrochinen hergestellt u. darauf in h. Luft in Ggw. beliebiger Beschleuniger vulkanisiert. (Russ. P. 27466 vom 24/4. 1928, ausg. 31/8. 1932.) RICHTER.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, übert. von: William Anton Buedinger und Seward Groves Byam. Connecticut, Herstellung von gasdichtem Material für Luftschiffe, Gasmasken, Segel, Diaphragmen u. a. Man überzieht Gewebe mit einer Mischung aus Kautschuk, Faktis, ZnO u. etwas Neozon, darauf mit einem Klebstoff wie Gelatine oder Leim u. hierauf mehrmals mit einer Viscose-Kautschukmilchmischung aus 70% Viscose, 30% Kautschuk u. 5% Glycerin bezogen auf Viscose, wobei die Viscose im ungereiften Zustand verwendet wird. Nachdem die Schicht trocken ist, wird das Gewebe in einem Behälter einer sauren Atmosphäre (SO₂, Essigsäuredämpfe) ausgesetzt, gelüftet u. mit NH₃ neutralisiert. (A. P. 1907496 vom 3/10. 1929, ausg. 9/5. 1933.)

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Owen A. Thompson, U. S. A., Überziehen von Eisenteilen mit Kautschukschichten. Das Eisen wird nach Reinigung in eine 10°/oig. Lsg. von CuCl. 2 H₂O in 95—98°/oig. denaturierten Alkohol getaucht. Beim Trocknen überzieht sich das Eisen mit einer Cu-Schieht. Anschließend wird die Kautschukmasse aufgebraucht u. vulkanisiert. Beispiel für die Kautschukmasse: 45 Teile Kautschuk; 30 ZnO; 6,5 Eisenoxyd; 10 weißer Faktis; 8 Schwefel u. 0,5 Teile Beschleuniger. (A. P. 1906 436 vom 18/9. 1930, ausg. 2/5. 1933.)

Brauns.

Frank T. Lahey, Monroe, V. St. A., Herstellung von Schichtkörpern aus plastischem Material. Man preßt übereinanderliegende, verschiedenfarbige, aus plast. Massen, vorzugsweise aus Kautschukmischung bestehende Schichten, die gegeneinander versetzte, mustergemäße Durchbrechungen besitzen, stark zusammen, so daß die M. der einen Schicht in die Durchbrechungen der andern Schicht tritt. — Z. B. besteht die M. aus $40^{\circ}/_{0}$ vulkanisiertem Kautschuk, $40^{\circ}/_{0}$ Baumwollfasern, $10^{\circ}/_{0}$ rohem Kautschuk, $3^{\circ}/_{0}$ S, $2^{\circ}/_{0}$ Farbstoff u. $5^{\circ}/_{0}$ ZnO. (A. P. 1861663 vom 27/8. 1929, ausg. 7/6. 1932.) SARRE.

B. F. Goodrich Co., New York, übert. von: Bert. S. Taylor, Ohio, und Bernard M. Costello, Kalifornien. Schutzüberzug auf Kautschukwaren. Man überzieht sie nach der Fertigstellung zunächst mit einer Klebschicht aus einem Kautschukisomeren, z. B. den Einwirkungsprodd. von Sulfonsäuren auf Kautschuk, u. danach mit einem Firnis, z. B. aus einem Harz, wie Kauri, Kopal, Schellack u. dgl., mit einem trocknenden Öl, wie Leinöl, unter Zusatz von Weichmachern, Füllstoffen, Trocknern u. S. oder einem Firnis aus Chlorkautschuk mit einem Weichmacher, wie chloriertes Ricinusöl u. a. Schläuche, Treibriemen u. dgl. können so überzogen werden. (A. P. 1906 434 vom 7/5. 1929, ausg. 2/5. 1933.)

S. Sch. Bikow, U. S. S. R., Verfahren zum Wiedergewinnen von Kautschuk aus einseitig damit beklebten Geweben, insbesondere aus Abfällen der Gummischuhfabrikation.

Die Gewebe werden vor der Extraktion zweeks Ersparnis an Lösungsm. mit einer NaCl-Lsg. angefeuchtet. (Russ. P. 27 190 vom 19/10. 1930, ausg. 31/7. 1932.) RICHT.

E. I. du Pont de Nemours & Co., Delaware, übert. von: Ira Williams, Ohio, Alterungsschutzmittel für Kautschuk, bestehend aus den Kondensationsprodd. von Butyraldehyd mit äquimolekularen Mengen eines aromat. Amins wie Anilin, Toluidine, Xylidine, Naphthylamine, Phenylen-, Toluylen-, Naphthylendiamine, Benzidine u. dgl., wobei die Kondensation in Ggw. von wenigstens 1/30 Mol. einer schwachen organ. Säure wie Essig-, Propion-, Buttersäure pro Mol. Aldehyd erfolgt ist. Von 1/50 Mol. ab wächst mit steigenden Mengen Säure die vulkanisationsbeschleunigende Wrkg. neben der alterungsschützenden, die bei ca. 1/30 Mol. ihr Maximum erreicht. Bei weiter steigender Säuremenge fällt die beschleunigende Wrkg. rasch ab, während die schützende bestehen bleibt. Die Kondensationsprodd. sind ölige, gelbliche bis braune Fll. (A. P. 1 908 093 vom 22/5. 1928, ausg. 9/5. 1933.)

Naugatuck Chemical Co., Naugatuck, übert. von: Louis H. Howland, New Jersey, Alterungsschutzmittel für Kautschuk, bestehend aus Rk.-Prodd. von Aminodiarylaminen u. Säureanhydriden oder -chloriden, vermutlich der Formel (R₁·NH·R₂·NH)_n·Y, worin R₁ Aryl, R₂ Arylen, Y eine Säuregruppe u. n 1 oder 2 bedeutet, z. B. m-Acetaminophenyl-β-naphthylamin, C₁₀H₂·NH·C₈H₁·NH·CO·CH₃ (Krystalle, F. 136°), m-(p-Toluolsulfonylamino)-phenyl-β-naphthylamin, CH₃·C₈H₄·NH·C₀·NH·C₈H₄·NH·C₁₀H₄ (Krystalle, F. 155°), p-Acetaminodiphenylamin (F. 160°), p-(p-Toluolsulfonylamino)-diphenylamin (F. 147°), p-(p-Toluolsulfonylamino)-phenyl-p-tolylamin (F. 168°). Andere Aminodiarylamine, die zur Herst. der Beschleuniger verwendet werden können, sind p-Aminodiphenylamin, p-Aminophenyltolylamine, α- oder β-Naphthyl-p-phenylendiamin bzw. -m-phenylendiamin; als Säureanhydride oder -chloride kann man solche der Ameisen-, Butter-, Stearin-, Benzoe-, Furan-, Phthal-, Bernstein-, Malein-, Malon-, Benzol- oder Toluolsulfon-, Oxalsäure u. Kohlensäure verwenden. (A. P. 1 907 545 vom 4/6. 1932, ausg. 9/5. 1933.)

Frederick Marchionna, Latex and its industrial applications. New York: The Rubber Ago 1933. (1061 S.) 8°. \$ 15.00.

XIV. Zucker. Kohlenhydrate. Stärke.

K. Šandera und A. Mirčev, Schaumbildung von Zuckerlösungen. Vff. haben eine einfache Methode ausgearbeitet, um die Schaumbldg. von Zuckerlsgg. zu verfolgen u. auch die einzelnen Faktoren ermittelt, von denen eine solche abhängig ist. Reiner Zucker verursacht in der Kälte keinen Schaum. Die Höhe u. Beständigkeit des Schaumes wird durch Trübstoffe verringert; saure Lsgg. schäumen um ein Vielfaches mehr als alkal. Die Schaumbldg. nimmt mit steigender Konz. zu bis zu einem Extrempunkt, wo die Schaumhöhe rapid zurückgeht. (Z. Zuckerind. eechoslov. Republ. 57 (14). 286—90. 28/4. 1933.)

W. Regner, Zur Melassefrage. Frühere Verss. mit ungereinigter, aber auch mit reiner Tonerde als Ersatz für CaO zur Saftreinigung haben keine befriedigenden Resultate ergeben. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß kolloidale Tonerde ganz anders wirkt. Diesbzgl. Verss. im Auslande sollen erhebliche Vorteile gezeitigt haben. (Zbl. Zuckerind. 41. 393. 20/5. 1933.)

Max Lindner, Zur Melassefrage. Vf. tritt wieder für die bekannte Behandlung der frischen Rübenschnitzel mit kolloidaler Tonerde (teils in Solform, teils in feinster Gelform) ein, die bei einer Anwendung von 45 g Tonerdeoxyd auf 50 kg Rüben — bei n. Beschaffenheit der Rüben von 92 bis 93°/₀ Reinheit — den Dünnsaft von Nichtzuckerstoffen anorgan. u. organ. Natur frei macht, so daß man mit einem Dicksaft von 97 bis 98°/₀ rechnen kann. Auch die Abläufe sollen noch einmal mit kolloidaler Tonerde behandelt u. filtriert werden, um dann in den Vorderbetrieb wieder eingeführt zu werden, so daß es keine Melasse mehr geben würde. (Zbl. Zuckerind. 41. 303—04. 6/5. 1933.)

A. E. Williams, Maisstärke. Beschreibung des Fabrikationsganges. (Ind. Chemist chem. Manufacturer 9, 129—33. April 1933.) GROSZFELD.

Otto Schäffer, Quotienten-Schnellbestimmer für Zuckersäfte. Der App. dient zur Ausführung von Saftanalysen auf volumetr. Grundlage. Da er einen Meßbereich von 5 bis 65° Brix besitzt, ist er für fast alle fl. Zwischenprodd. der Zuckerfabrikation verwendbar. Auch bei der Kontrolle der Nachproduktenarbeit u. ebenso bei der Best.

des Aschenquotienten auf elektr. Wege kann er in vorteilhafter Weise benutzt werden.

— Genaue Beschreibung u. Anwendung im Original. (Dtsch. Zuckerind. 58. 334. 29/4. 1933.)

TAEGENER.

K. Solon, Zweckmäßige Kontrolle der Endsaturation. Vom Standpunkte des Technikers aus hat die Kenntnis des genauen Wertes der optimalen Alkalität u. auch die jenige der sogenannten Pufferungen mehr theoret, als prakt. Wert. Der optimale Punkt wird am besten innegehalten, wenn man in sd. Safte saturiert. Die wichtigste Kontrolle der Endsaturation ist u. bleibt die Kalkbest, im Dünnsaft. Sie ist nur dann von eigentlichem Wert, wenn es sich um kalkreiche Säfte von ungünstiger Beschaffenheit handelt u. Methoden angewendet werden, die in allen Fällen zuverlässige Resultate geben; hierfür dürfte die "Übersaturationsmethode" am geeignetsten sein. (Dtsch. Zuckerind. 58. 441—42. 20/5. 1933.)

Felix Fischl, Eine mikroanalytische Methode zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Fructose neben Glucose und anderen Aldosen, sowie neben Saccharose. Das Verf. beruht darauf, daß die Zuckerlsgg, mit schwach sodaalkal., phosphathaltiger Cu-Seignettesalzlsg. von bestimmter Zus. eine genau bemessene Zeit (5 Min.) auf 65° erhitzt werden, wobei Aldosen u. Saccharose prakt. keine Red. bewirken. Über Einzelheiten vgl. Original (vgl. auch Ofner, C. 1932. I. 2906). Erkenn- u. bestimmbar ist noch 1 mg Fructose neben 49 mg Glucose. (Chemiker-Ztg. 57. 393—94. 20/5. 1933. Prag, Unters.-Anst. Dr. R. Ofner.)

A. H. Edwards und S. J. Osborn, Bestimmung kleiner Mengen Invertzueker in Gegenwart von Saccharose. Beschreibung des Verf. von Quisumbing u. Thomas (C. 1922. II. 950) sowie des aus Angaben von Bruhns (C. 1930. II. 1457, vgl. C. 1930. II. 323) entwickelten sog. "2 Min.-Erhitzungsverf.", die beide reproduzierbare Ergebnisse liefern. Auf 50 cem Fehllingsche Lsg. sollen 5 g Trockensubstanz verwendet werden. Eine Verminderung der Stärke der Fehllingschen Lsg. erscheint unvorteilhaft. Zur Klärung ist neutrales Pb-Acetat zu verwenden u. das Filtrat mit Na-Oxalat + NH₄H₂PO₄ zu entbleien. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 42—49. 15/1. 1933. Denver, Colo., Great Western Sugar Comp.)

W. R. Fetzer, J. W. Evans und J. B. Longenecker, Bestimmung von Dextrin, Maltose und Dextrose im Maissirup. Bei Hydrolyse des Dextrins mit Malzauszug geht die Drehung von 1 g in 100 eem von 3,92 auf 2,92°, also um 1,00° zurück. 25 g Sirup werden mit 50 ccm Malzauszug (187,5 g Malz auf 250 ccm, nach besonderer Vorschrift) + 10 ccm W. 8 Stdn. bei 62,8—64,4° verzuckert, polarisiert u. der Einfluß des Malzes im Blindvers. abgezogen. Die Menge des unverzuckerten Dextrins betrug nach Fällungsverss. mit A. unter 2°/0 des verzuckerten. Weitere Angaben über Best. von Glucose u. Maltose aus Drehung u. Red. sowie sonstige Unters. des Sirups vgl. Original. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 81—84. 15/3. 1933. Granite, City, Ill., Union Starch and Refining Comp.)

Charles Hatton und R. Kaiser, Sydney, Australien, Behandlung von Rohzueker. Der Rohzueker wird in bekannter Weise, z. B. durch Schleudern mit oder ohne Abdeeken unter Verwendung von Dampf oder W., zu einem größeren Reinheitsgrad ussomit auch zu einem höheren Polarisationsgrad gebracht. Dazu wird dann Sirup gegeben, der durch Zusatz von Klärungsmitteln u. durch Filtrieren gereinigt worden ist, wodurch die Polarisationszahl des Rohzuekers auf den handelsüblichen Wert herabgesetzt wird. (Aust. P. 6984/1932 vom 15/4. 1932, ausg. 2/2. 1933.) M. F. MÜLLER.

Vladimir Malinský, Prag, Kartoffelstärke. Nach Auspressen des Kartoffelsaftes werden die Preßlinge in üblicher Weise auf Stärke verarbeitet; zweckmäßig werden die Kartoffeln vor dem Pressen mit 25% W. versetzt. (Tschechosl. P. 41 327 vom 4/8. 1930, ausg. 25/10. 1932.)

Burgess Battery Co., übert. von: Walter B. Schulte, Madison, Wisc., Herstellung einer Stärkesuspension für Überzugszwecke durch Erhitzen von 0,5—1,5% Stärke in W. bis zur Gelatinierung u. durch Zusatz weiterer Mengen Stärke nach dem Abkühlen der Lsg. event. nach vorherigem Zusatz von NH₁Cl. (Can. P. 300 356 vom 17/4. 1929, ausg. 20/5. 1930.)

M. F. MÜLLER.

Henkel & Cie. G. m. b. H., Düsseldorf, Verfahren zur Herstellung kaltquellender Stärkepräparate, dad. gek., daß man Stärke oder stärkehaltige Stoffe in Ggw. von die Verkleisterungstemp. der Rohstärke herabsetzenden, an sieh bekannten organ. Krystalloiden in einem mit W. mischbaren organ. Lösungsm. untergeordneter Menge einer gleichzeitigen Druck- u. Wärmebehandlung unterwirft. Vgl. D. R. P. 478538;

C. 1929. II. 3254 u. F. P. 696867; C. 1931. I. 2947. (D. R. P. 563 272 Kl. 89k vom 29/11. 1927, ausg. 9/5. 1933.)
 M. F. MÜLLER.

XV. Gärungsgewerbe.

Schirmann, Über Behandlung der Milchsäurehefe. Prakt. Angaben. Betonung der Notwendigkeit, die Hefekultur zwischen 40—48° R zu halten. (Z. Spiritusind. 56. 118—19. 8/6. 1933. Halle-Trotha.)

GROSZFELD.

Olli Ant-Wuorinen, Die Herstellung des Alkohols aus Holz. Zusammenfassender Vortrag. (Pappers-Trävarutidskr. Finland 1933. 204—12. 31/3. Helsinki.) ROUTALA.

Eugen Gebauer, Haltbarkeit der englischen Biere. An Hand eingehender Verss. u. ihrer Ergebnisse wird der grundlegende Unterschied der engl. u. deutsch. Biere in ihrer Zus., Vergärung u. Hopfengabe veranschaulicht. Die bessere Haltbarkeit der engl. Biere ist vor allem bedingt durch höheren Säure- u. Alkoholgeh. sowie durch die bedeutend höhere Hopfengabe. (Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 73. 373—74. 24/5. 1933.)

SCHINDLER.

Herzberg, Das Braunwerden der Weißweine. Die Ursachen dieser Erscheinung sind bis heute noch nicht einwandfrei erklärt, doch neigt man in letzter Zeit zu der Annahme, daß Oxydasen mitwirken, da das Braunwerden von der Oberfläche der Weine ausgeht u. bald das ganze Faß die Farbe annimmt. Kräftige Schwefelung ist ein gutes Vorbeugungsmittel. Auch die Blauschönung nach MÖSLINGER wirkt günstig auf das Verschwinden der Mißfärbung ein. Auf jeden Fall verbleibt aber eine Wertminderung, die nur durch vorsichtiges Verschneiden mit säure- u. alkoholreichen Weinen ein einwandfreies Getränk erzielen läßt. (Schweiz. Wein-Ztg. 41. 373—74. 6/6. 1933.)

A. L. Nugey, Rücklaufverfahren vermindert die Kosten bei der Essigherstellung. Beschreibung u. Zeichnungen einer Anlage, bei der durch geeignete Kühlung ein Rücklauf u. damit Verwendung größerer Bildner in geringerer Zahl erreicht wird. (Food Ind. 5. 174—76. Mai 1933. Rahway, N. J.)

GROSZFELD.

Staiger, Über den qualitativen Nachweis von schwefliger Säure in Melasse. Das Verf. von Parkes, beruhend auf Entfärbung eines mit Jodjodkaliumlsg, betupften Stärkepapieres nach besonderer Vorschrift, wobei die Entfärbungszeit gemessen wird, eignet sich als Vorprüfung. (Brennerei-Ztg. 50. 13—14. 25/1. 1933. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.)

J. Ribéreau-Gayon, Kann das Eisen der Weine in den Komplexen dissimuliert sein? Erwiderung an Ferré u. Michel (C. 1933. I. 3015), Widerlegung ihrer Angaben. Nach Verss. ist das dissimulierte (nicht mit K₄Fe(CN)₆ reagierende) Fe¹¹¹ gleichzeitig gegenüber Stoffen (H₃PO₄) dissimuliert, die beim Mechanismus des weißen Bruches mitspielen. (Ann. Falsificat. Fraudes 26. 224—33. April 1933.) Groszfeld.

- M. C. Brockmann und C. H. Werkman, Bestimmung von 2,3-Butylenglykol in Gärungsprodukten. Die Substanz (20—50 ccm, je nach dem Geh. an 2,3-Butylenglykol) wird im 500 ccm-KJELDAHL-Kolben mit 40 g wasserfreiem Na₂CO₃ vermischt. Dadurch wird einmal die Verflüchtigung geringer Mengen Milehsäure bei der Dampfdest. verhindert u. außerdem die Löslichkeit des 2,3-Butylenglykols in W. herabgesetzt. Nach Dest. von etwa 1 l werden 500 ccm des Destillats in einen Kolben mit Rückflußkühler gebracht, mit 10—15 ccm konz. H₂SO₄ u. 100—150 ccm KJO₄-Lsg. (3 g/l) versetzt. Der Rückflußkühler steht mit einem Absorptionsturm in Verb., der mit Glasperlen u. einer bekannten Menge eingestellter Hydroxylaminchloridlsg. beschickt ist. Nach 2-std. Kochen wird die Absorptionsfl. sorgfältig herausgespült u. mit 0,1-n. NaOH gegen Methylorange neutralisiert. Mit Aceton wird die HCl in Freiheit gesetzt u. kann mit 0,1-n. NaOH titriert werden. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 206—07. 15/5. 1933. Ames, Iowa State College.)
- I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Deutschland, Verfahren zur Vergärung von Würzen (Melasse oder Holzzuckerlsg.) mit Hilfe von Bac. butylicus oder macerans zur Gewinnung von Butanol, Isopropanol, Aceton u. A. Die Reinzucht dieser Bakterien ist genau beschrieben u. ist der Kernpunkt des Verf. (F. P. 743 530 vom 4/10. 1932, ausg. 1/4. 1933.)

Aktiebolaget Bästa, übert. von: G. O. Heijkenskjöld, Schweden, Verfahren zur Gewinnung von Hefe unter Verwendung von Sulfitablauge nach dem Zulaufverf., dad. gek., daß die Anstellhefe zunächst in einer Zuckerlsg. zum Anwachsen gebracht

wird u. dann allmählich die Sulfitablauge zugelassen wird. Die so an die Nährlsg. gewöhnte Hefe kann dann dirckt zur Ablauge gegeben werden, woven sie nach entsprechender Vermehrung kontinuierlich abgezogen werden kann. (Can. P. 300 529 vom 11/3. 1929, ausg. 27/5. 1930.)

International Yeast Comp. Ltd., London, übert. von: G. W. Kirby und C. N. Frey, New York, Verfahren zur Herstellung von Bäckereihefe nach dem Lüftungsverf. unter Verwendung von Melasse, dad. gek., daß der Melasse 7—8% Ammoniumsulfat zugesetzt werden oder auch soviel Ammoniakwasser zum Neutralisieren, daß ein ph von 4,5—5 erreicht wird. (E. P. 390 114 vom 20/12. 1932, ausg. 20/4. 1933. A. Prior. 26/1. 1932.)

Charles Hary, Frankreich, Trockenhefe für Bäckereizwecke. Um Trockenhefe lange Zeit lebensfähig zu erhalten, wird frischer Hefe Malzdiastase in Pulverform zugemengt u. dann die M. bei 35—36° getrocknet. (F. P. 742 578 vom 15/12. 1931, ausg. 11/3. 1933.)

Společnost pro Zpeněženi Lihu, Prag, Vergällen von Alkohol mit kleinen Mengen von durch fraktionierte Dest. von estn. bituminösem Schiefer erhaltenem Leichtöl. (Tschechosl. P. 41 514 vom 31/5. 1929, ausg. 10/11. 1932.) SCHÖNFELD.

XVI. Nahrungsmittel. Genußmittel. Futtermittel.

L. D. Galloway, Schimmelpilze und Lebensmittel. Allgemeine Morphologie u. Biologie. Vork. in Lebensmitteln, Wachstumsbedingungen, Bekämpfungsarten. (Food Manuf. 8. 191—97. Juni 1933.)

GROSZFELD.

V. Zagami und V. Famiani, Über den Nährwert der Proteine aus Leguminosensamen. Die Proteine von Linsen, Kichererbsen, Wicken u. Saubohnen erwiesen sich ernährungstechn. dem Casein gleichwertig. (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] 17. 485—90. 19/3. 1933. Rom.)

Clyde H. Bailey, Ein Vierteljahrhundert in der Getreidechemie. Kurze, referierende Übersicht. (Cereal Chem. 10. Nr. 3. Suppl. 22—29. Mai 1933.)

HAEVECKER.

R. Guillemet und C. Schell, Der Schwefel des Getreides. Seine Natur und Verteilung. Beziehung zwischen dem Verhältnis Schwefel/Stickstoff und der Backfähigkeit. Bei Best. des S nach Lematte, Boinot u. Kahane (C. 1927. II. 651) mit HClO₄ +HNO₃ (Schwierigkeiten dabei!) wurde fast aller S in den Proteinen gefunden. Sulfatgeh. höchstens 4—5% des Gesamt-S. Der S-Geh. des in W. unl. Proteins ist ziemlich konstant für alle Weizenarten, S: N = 0,007. In den 1. Proteinen ist S: N um so höher, je niedriger die Backfähigkeit. Entsprechend schwankte auch die Gesamtmenge für S: N bei Weizen zwischen 0,006 76—0,008 76, Roggen 0,0121. (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 196. 1052—54. 3/4. 1933.)

Heinz Gehle, Weizenvorbereitung. Vf. führt aus, daß in allen Wrkg.-Möglichkeiten der Radiatorenvorbereiter dem Heißluftvorbereiter ebenbürtig ist. (Mühle 70. 543—48. 1/6. 1933.)

HAEVECKER.

Ed. Polewka, Das Vorbereiten des Getreides. Beschreibung eines Weizenvorbereiters, in dem die mit 70° eintretende Heißluft schnell auf 20—22° abgekühlt wird. (Mühle 70. 549—52. 1/6. 1933.)

HAEVECKER.

Molenarius, Das physikalische Verhalten des Weizenkornes beim Trocknen und Konditionieren. (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. 20. 123-28. Mai 1933.) HAEVECKER.

A. von Ugrimoff, Einige Versuche über das Eindringen des Wassers in Weizenkörner. Netzungsverss. an Weizen mit W. ergaben: Das Eindringen des W. geschicht stets am Keimende u. pflanzt sich zum Bartende fort. Aufquellen u. Übergang der glasigen in die mehlige Struktur geht nur in den unmittelbar mit W. in Berührung stehenden Teilen des Kornes vor sich. Das Gleiche gilt für das Keimen. Auf der Oberfläche des Kornes findet kein Transport von W. aus benetzten in trockene Teile statt. Diese Regeln gelten bei Netzung mit W. von Zimmertemp. (Mühle 70. 603—04. 625 bis 627. 22/6. 1933. Paris, Französ. Müllerschule.)

C. B. Gustafson und E. H. Parfitt, Einfluβ der Anzahl der Bakterien auf die Entwicklung der Ranzidität von Weichweizenmehl. Die Bakterienzahl des Weizens ist größer als die des daraus hergestellten Mehles, dessen Bakterienzahl während der Lagerung abnimmt. Selbsttreibende u. glatte Mehle haben annähernd die gleiche Bakterienzahl, die auf die Entw. der Ranzidität fast ohne Einw. ist. (Cereal Chem. 10. 233—38. Mai 1933. Lafayette, Indiana, Purdue Univ.)

Lawrence E. Stout und Fred Drosten, Hitzefluß durch Bäckereiprodukte. I. Zeit-Temperaturverhältnis während des Brotbackens. In den ersten 10 Min. steigt die Temp. im Gebäck stark an, in den nächsten 10 Min. nur wenig u. bleibt dann die letzten 9 Min. konstant. Der Anstieg in den ersten beiden Perioden ist von der Ofentemp. abhängig; die Temp. der 3. Periode beträgt stets 100—101° im Brot, unabhängig von der Ofentemp. Verss. an Gebäcken mit 750 g Teigeinlage im Bereich einer Ofentemp. von 200 bis 250° zeigten, daß die günstigste Temp. zur Erreichung eines fehlerfreien Brotes 215 bis 230° beträgt. Nur so ist es möglich, der 3. Periode der konstanten Temp. die Dauer von 9 Min. zu verleihen, ohne daß die Kruste zu früh oder noch nicht gebräunt wäre. (Ind. Engng. Chem. 25. 428—30. April 1933. St. Louis, Univ. Washington.) HAEV.

F. Roth, Schwarzbrotbäckerei mit Hopfen. Beschreibung der in Rumänien üblichen Teigführung mit Zusatz eines Hopfenaufgusses, in dem ein Teil des Mehles abgebrüht wird, zur Schwarzbrotbereitung aus Integralmehl. (Z. ges. Getreide- u. Mühlenwes. 20. 128—29. Mai 1933. Braşov-Kronstadt, Rumänien.)

Donald K. Tressler, Schnellgefrierung zerstört Parasiten in trichinenhaltigem Schweinefleisch. Nach Verss. genügt Schnellgefrieren auf — 28,7° F ohne folgende Kühllagerung, um Trichinenlarven unschädlich zu machen. (Food Ind. 5. 177. Mai 1933. Gloucester, Birdseye Labs.)

GROSZFELD.

—, Die Industrie der Soja in Japan. Beschreibung u. Abbildungen. Die Sojasauce ist auch der Hauptbestandteil der Worcestersauce, für die eine Vorschrift angegeben wird. (Food Manuf. 8. 161—63. Mai 1933.)

GROSZFELD.

A. Maupas, Gegen die Vereinfachung der Silage. Das Silo-Verf. nach ROJAHN wird an Hand von Verss., die Vf. damit anstellte, besprochen u. als wenig rentabel bezeichnet. (J. Agric. prat. J. Agric. 97. 237—39. 25/3. 1933.) W. SCHULTZE.

Jiří Vondrák, Die Mannitgärung verschiedener Rübenfutter. Die in Gruben wie Rübenschnitzel eingemietete Rübe unterliegt hauptsächlich einer Mannitgärung, wobei das Futter neben 1—2º/₀ A. 5,5º/₀ Mannit enthielt, der durch alkoh. Extraktion des getrockneten Futters größtenteils krystallin. erhalten wurde. (Z. Zuckerind. čechoslov. Republ. 57 (14). 317—21. 26/5. 1933. Forschungsinst. d. esl. Zuckerind.) GROSZFELD.

F. Honcamp, Die tierischen Abfallstoffe Blutmehl, Fleischmehl, Tierkörpermehl und Waltiermehl in bezug auf ihre Zusammensetzung, Verdaulichkeit und ihren Wert als Futtermittel in der landwirtschaftlichen Nutzviehhaltung. Blutmehl, Fleischmehl, Fleischknochenmehl, Tierkörpermehl u. Walmehl sind eiweißreiche Futterstoffe von hoher Verdaulichkeit. Doch hängt die absol. Höhe von Nähr- u. Futterwert in starkem Maße ab von der Art des Rohmaterials u. dessen Verarbeitung. Werden zuviel Knochen mit verarbeitet, so kann der Überschuß an Ca₃(PO₄)₂ nicht ausgenutzt werden u. bildet eine unerwünschte Belastung des Magen-Darmkanals. Ernährungstechn. werden genannte Futtermittel noch vom Heringsmehl übertroffen. Analysendaten im Original. (Dtsch. tierärztl. Wschr. 41. 210—12. 1933. Rostock.)

Julius Grant, Ultraviolettlicht, seine Verwendung in der Lebensmittelkontrolle. Besprechung neuerer Unterss. darüber. (Food Manuf. 8. 202—03. Juni 1933.) Gd.

E. A. Fisher und P. Halton, Prüfung der Frage, ob die Quellung des Klebers in Säurelösung genügende Grundlagen zur Beurteilung der Mehlqualität bietet. Vff. untersuchten die Kleberquellprüfung von BERLINER u. KOOPMANN (C. 1929. II. 1488). Das Vol. von 1 g ungequollenem Kleber, d. h. das spezif. Vol. betrug durchweg 1,7. Zur Best. der Kleberqualität wird das Vol. des in verd. Milchsäure gequollenen Klebers nach 3 Stdn. benutzt. Dies ist stark abhängig davon, ob u. wie oft die Quellkolben zur Ablesung von Zwischenwerten umgewandt werden. Die 3-Stundenquellzahl desselben Klebers betrug ohne Wenden 2,4; Wenden in 1/2-Stundenintervallen 4,3, 15 Min. 4,5, 5 Min. 3,8. Das Quellvol. erreicht ein Maximum bei Umwendeintervallen zwischen 15 u. 30 Minuten. Unterss, über die Einw. der Konz. der Säure im Bereich von ¹/₁₀—¹/₁₆₀-n. Milchsäure ergaben Quellmaximum bei einer Konz, von ¹/₄₀-n. Auswaschen des Klebers mit NaCl-Lsg. drückt die Quellvoll. starker Mehle u. hebt die Quellvoll. schwacher Mehle, so daß die Differenzen zu klein werden. Benutzung von Leitungswasser ergibt bessere Unterschiede. Dennoch war die Methode zur Prüfung der Gleichmäßigkeit von Mehlen u. zur Unters. von Sortenweizen nicht geeignet, da häufig die nötigen Differenzen fehlten, die der Backvers. anzeigte. Der Grund hierfür liegt nicht in der Genauigkeit der Quellprüfung, sondern in der Tatsache, daß diese Methode nur etwas über die Qualität des isolierten Klebers aussagt u. keine Rücksicht auf die anderen Faktoren in der Umgebung des Klebers u. im gärenden Teig nimmt.

(J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Transact. 91—97. 7/4. 1933. St. Albans, The Res. Assoc. of British Flour-Millers.)

H. Annen, Fehler bei der Kleberbestimmung. Die bei der Kleberbest. u. Quellprüfung möglichen Fehler u. deren Verhütung werden eingehend beschrieben. (Mühle 70. Nr. 24. Mühlenlaboratorium 3. 103—10. 15/6. 1933.)

HAEVECKER.

K. Křtinský, Die Prüfung der Eigenschaften des Klebers. Zur Best. der Elastizität u. Dehnbarkeit des Klebers hat Vf. beide Eigg. in ein Zahlensystem gebracht. Die Bestst. können mit der Hand oder mittels eines vom Vf. konstruierten Apparates ausgeführt werden. Die Best. der Elastizität geschieht durch Aufprallen eines elast. Hebels auf den Kleber u. wird durch die Weite des Zurückschnellens gemessen. Die Best. der Dehnbarkeit wird durch Aufblasen u. Zerreißen eines Kleberhäutchens ausgeführt u. in Atmosphären gemessen. (Mühle 70. Nr. 24; Mühlenlaboratorium 3. 97—103. 15/6. 1933. Prag.)

Hugo Kühl, Die Salpetersäureflockungsreaktion. Ein Hilfsmittel zur Bestimmung des Ausmahlungsgrades der Weizenmehle. Teilweise ident. mit der C. 1931. II. 3679 referierten Arbeit. Unters.-Tabellen von Passagenmehlen. Vf. hält die Flockungen mit HNO₃ aus Mchl-W.-Extrakten für Adsorptionsverbb., die in ihrer Zus. an den Kleber erinnern. (Mühle 70. Nr. 20. Mühlenlabor. 3. 81—88. 18/5. 1933.) HAEVECKER.

Washington Platt, Höhere gegen Elementarmathematik bei der Deutung der Backfähigkeit. Zur Best. der Backfähigkeit gehört eine Reihe verschiedenartiger Punkte, die nicht einfach nach den Regeln der Elementarmathematik verrechnet werden können. (Cereal Chem. 10. 213—22. Mai 1933. Syracuse, New York.)

HAEVECKER.

(Cereal Chem. 10. 213—22. Mai 1933. Syracuse, New York.)

R. K. Larmour und H. R. Sallans, Untersuchung verschiedener Viscositätsmessungen von Mehl-Wassersuspensionen in bezug zur Backfähigkeit. Viscositätsmessungen mit dem Mac Michael-Viscosimeter wurden in Mehl-W.-Suspensionen, die 1-mal u. 3-mal ausgezogen waren, an 11 Mehlen zwischen 8,2 u. 18,3°/o Proteingeh. ausgeführt. 3-maliges Ausziehen mit W. gibt nur geringfügige Unterschiede. Der Einfluß der Ansäuerung oder wachsender Mehlkonz. auf die Viscositäten einfacher Mehl-W.-Suspensionen gab den gleichen Maßstab für die relative Backfähigkeit wie der Bromatbackvers. (Canad. J. Res. 8. 364—74. April 1933.)

HAEVECKER.

Jacques de Vilmorin und Emmanuel Cazaubon, Der Backwert der Getreidesorten und das Chopin-Extensimeter. Zur Best. der Mehlqualität wird im Chopin-Extensimeter eine Teigmembran durch Luftdruck bis zum Zerreißen aufgeblasen. Man bezeichnet als Chopin-Koeff. W das Verhältnis zwischen der Arbeit in 1000 Erg, die zum Aufblasen u. Zerstören der Membran nötig ist, u. dem Gewicht der Teigmembran. Für schlechte Weizenmehle liegt W unterhalb 70, für Durchschnittsweizen zwischen 70 u. 100. W kann bis ca. 300 bei den stärksten Weizen betragen. Der Koeff. soll der Backfähigkeit der Mehle entsprechen. Vff. fanden an Sortenunterss., daß außer der Abhängigkeit vom Klima u. Bodenbeschaffenheit der Grad der Backfähigkeit eine erbliche Sorteneig. ist. (Bull. Ass. Chimistes Suer. Dist. Ind. agric. France Colonies 50. 232—34. Mai 1933.)

E. Elion, Eine einfache volumetrische Methode zur Messung der Gasproduktion während der Teiggärung. Bisher beschriebene Methoden zur Messung der Gasproduktion hatten den Fehler, daß entweder der Gasdruck während der Messung nicht konstant blieb oder das verdrängte W.-Vol. nicht der Gasmenge entsprach. Vf. vermeidet diese Unstimmigkeiten durch einen kombinierten App., indem das erzeugte Gas zuerst in einer Flasche aufgefangen wird, die mit W. gefüllt ist u. einer zweiten kommuniziert. Die Best. des Gasvol. geschieht dann durch Hinüberdrücken in ein Gefäß mit W., welches verdrängt wird u. gemessen werden kann. Hierzu Abbildungen. (Cercal Chem. 10. 245—49. Mai 1933. den Haag, Holland.)

Giuseppe Bragagnolo, Über die Identifizierung von Eiern in Teigwaren. Die Methode beruht auf der Beobachtung, daß salzsaure Pepsinlsgg. in Ggw. von Hühnerei im HCl-Geh. zurückgehen. 25 g Pepsin werden in $^{1}/_{20}$ -n. HCl zu einer Fl. von $p_{\rm H}=1,4$ bis 1,7 gel. Best. des Säuregeh. durch Titration gegen Phenolphthalein. 50 ccm der Lsg. in kleinem Becherglase mit 10 g der Probe mischen, im Trockenschrank langsam auf 37° erwärmen u. 10 Min. konstant halten, darauf in Kältemischung abkühlen zwecks Ausschaltung weiterer Pepsinwrkg., durch weiches Filter filtrieren u. zurücktitrieren. Abnahme der Säure beweist die Anwesenheit von Ei, Zunahme dessen Abwesenheit. Beleganalysen im Original. (G. Chim. ind. appl. 15. 177—79. April 1933. Ferrara.) GRI.

O. Mezger, H. Jesser und M. Volkmann, Über den Nachweis von Pflanzenlecithin in Teigwaren. (Vgl. C. 1933. I. 2479.) Bei Zusatz von Pflanzenlecithin tritt bei der

Luteinprobe nach WEYL keine völlige Entfärbung ein u. die äth. Lsg. fluoreseiert grünlich gelb. Die Refraktion des mit Ä. k. isolierten Fettes ist erhöht; das Fett macht durchweg einen härteren Eindruck als bei Eierteigwaren. Bei der JZ.-Best. nach v. Hübl tritt rotgelbe in überschüssigem KJ unl. Ausscheidung auf. Das Verhältnis Ä.-Extrakt: Lecithin-P₂O₅ ist bei Eiernudeln höchstens 1: 0,027, bei Pflanzenlecithinnudeln 1: 0,035 bis 0,042. Aus der JZ. lassen sich nur bei großen Zusätzen Schlüsse ziehen. (Chemiker-Ztg. 57. 413—15. 27/5. 1933. Stuttgart, Chem. Unters.-Amt der Stadt.)

R. E. Lothrop und S. I. Gertler, Bestimmung von Aminosäuren und verwundten Verbindungen im Honig. 25 g des mit Bentonit oder anderen Klärmitteln enteiweißten Honigs in 25 ccm W. werden mit 200 ccm 95% ig. A. gemischt u. die Aminosäuren durch abwechselnden Zusatz von je 1 ccm Na₂CO₃ u. Hg-Acetat nach NEURERG u. KERB (C. 1912. II. 285), wobei die Rk. alkal. bleiben muß (Prüfung mit Bromthymolblaupapier), bis der Nd. gelbe oder orange Farbe annimmt, gefällt. Der Nd. wird abzentrifugiert, gewaschen, in Ggw. von HCl mit H₂S zers., die Lsg. schließlich im Vakuum eingedampft neutralisiert u. der Aminosäuregeh. nach der Ninhydrinrk., verglichen mit Asparaginsäure, colorimetr. bestimmt. Verschiedene Honige enthielten zwischen 0,0024—0,0066% Aminosäuren. Im allgemeinen bestand Korrelation zwischen Aminosäuregeh. u. Neigung zur Karamelisation beim Erhitzen. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 103—05. 15/3. 1933. Washington, Bur. of Chem., and Soils.) GD.

Analyt. Edit. 5. 103—05. 15/3. 1933. Washington, Bur. of Chem. and Soils.) GD.

Serger und G. Lüchow, Zur Frage des Pektinnachweises in Marmeladen und Konfitüren. Mark u. Pulp aus verschiedenen Früchten lieferten zwischen 0,01—0,61% (Ca-Pectat, starke Schwankungen auch bei Früchten gleicher Art. Bei Marmeladen ist wegen dieser Schwankungen die Hohe eines Pektinzusatzes nicht feststellbar. (Allg. dtsch. Konserven-Ztg. 20. 344—45. 1/6. 1933. Braunschweig, Vers.-Stat. f. Konservenind.)

C. Zäch, Unterscheidung von Malz- und Gerstenkaffee. Bemerkungen zu BARSCH (C. 1933. I. 3513), dessen Verf. nicht allgemein anwendbar ist. (Chemiker-Zig. 57. 396. 20/5. 1933. Bern.)

F. Schönberg, Über Erfahrungen mit dem Wurstuntersuchungsverfahren nach Brekenfeld. Das Verf. bildet nach Verss. an Würsten verschiedener Art ein gutes Hilfsmittel bei der bakteriolog. Unters. u. Begutachtung u. ist leicht auszuführen. Das Verf. allein ist aber zur Beurteilung von Wurst ungeeignet u. kann die grobsinnliche Unters., Kulturverss. u. sonstige bewährte Methoden nicht ersetzen. (Z. Fleisch- u. Milchhyg. 43. 325—32. 1/6. 1933. Berlin, Staatl. Veterinärunters.-Amt.) Groszfeld.

Wilhelm Plahl und Alfred Rotsch, Nachweis von Paprikafarbstoff in Würsten. Der Nachweis des Farbstoffes gelingt erst nach Verseifung des Fettes, Ausfällung der Fettsäuren mit CaCl₂, Ausziehen derselben mit A., Prüfung des Verdunstungsrückstandes mit H₂SO₄. (Z. Unters. Lobensmittel 65. 452—54. April 1933. Prag.) GROSZFELD.

Maurice Bouin, Die Constante moléculaire simplifiée und die pathologischen Milcharten. Bericht über Beobachtungen starker Abweichungen der Konstante nach unten bei kranken Tieren. Die Abweichungen, im allgemeinen an der Koestlerschen Zahl erkennbar u. durch Ausfall an Lactose ohne genügenden Ersatz durch NaCl bedingt, können sich sprunghaft zu n. verändern u. dadurch auch den Wert der Stallprobe unsicher machen. (Lait 13. 541—48. Mai 1933. Nancy, Fac. des Sciences.) GD.

unsicher machen. (Lait 13. 541—48. Mai 1933. Nancy, Fac. des Sciences.) Gr.

J. Froidevaux, Beitrag zur Milchkontrolle. Mittlere Kennzahl für Milchart und ihre Anwendungen. Vergleich von Einzelproben. 10 g fettfreie Trockenmasse: Casein (= N 6,39) beträgt im Mittel für Milch von Frauen 64,5, Stuten 46,8, Eselin 39,2, Kuh 26,75 (Schwankungen 24,7—29,3 bei 57 Proben), Ziegen 22,1, Schaf 18,5. Mit der Kennzahl können in Mischungen der Milch verschiedener Tiere die Anteile gefunden werden. Die Zahl steigt beim Colostrum anfangs stark, dann allmählich an u. ermöglicht dadurch Erkennung der Lactationsstufe. Weiter ermöglicht sie die Identitätsfeststellung einzelner Proben im Vergleich zueinander. Auch auf Milchpulver u. gezuckerte Milch ist die Unters. anwendbar, Wässerung u. Entrahmung sind ohne Einfluß. (Ann. Falsificat. Fraudes 26. 202—17. April 1933. Paris, Lab. Municipal.) Groszfeld.

W. Dorner, Ist die Entfärbungsdauer bei der Reduktaseprobe eine Funktion des

W. Dorner, Ist die Entfärbungsdauer bei der Reduktaseprobe eine Funktion des Bakteriengehaltes der Milch? Nach Unters. von 784 Milchproben waren solche mit über 100000 Keimen, etwa ½10 der Zahl, an der Reduktaseprobe (4 oder 5 Stdn.) befriedigend zu erkennen, nicht aber solche mit 30000 von 80 bis 90000 zu unterscheiden. Hierfür ist die Bakterienzählung, besonders nach dem Verf. von BURRI auszuführen. (Lait 13. 595—608. Mai 1933. Liebefeld-Bern.)

William H. Adolph und En-Fu Yang, Der Nachweis von Sojabohnenmilch als Fälschungsmittel für Kuhmilch. Zum Nachweis dienen das Verf. von KATAYAMA (1908), wonach der Zusatz von Na₂CO₃ bei Sojabohnenmilch Gelbfärbung hervorruft, oder Best. der JZ. des Fettes. Genauigkeit etwa 5% der Probe. (J. Chin. chem. Soc. 1. 29—34. April 1933. Yenching, Univ. [Orig.: engl.].)

K. G. Weckel, Eine verbesserte Methode zur Bereitung von Serum aus Butter für pr. Bestimmungen. Etwa 35 g Butter werden bei 55—60° in einer MOJONNIER-Flasche geschmolzen, zentrifugiert, das Fett größtenteils abgegossen, das Serum in ein Reagenschr gebracht u. nach Erstarrung der Fettreste durch Kälte zur Unters. abpipettiert. (J. Dairy Sci. 16. 249—51. Mai 1933. Madison, Wis., Coll. of Agricult.) Groszfeld.

Roberto Maina, Über die künstliche Erhöhung der charakteristischen Kennzahlen verfälschter Butter durch Glyceride niedriger Fettsäuren. Durch Zusatz von 1% Tributyrin gelingt es, die RMZ. verfälschter Butter um 3—4 zu erhöhen. Diese Verfälschung ist relativ leicht nachweisbar, da sich das Fälschungsmittel leicht in 70% A. löst. In Verdachtsfällen wird man somit die RMZZ. des natürlichen u. des mit 70% ig. A. extrahierten Butterfettes ausführen. (Ind. chimica S. 298—302. März 1933. Turin.)

Viktor Kurelec, Über den Säuregehalt und dessen neuere Bestimmungsmethode in gesäuertem Futter. Zusammenfassender Bericht. Wichtigkeit des pa-Wertes. (Mezögazdasági-Kutatások 6. 150—54. April 1933 [Orig.: ungar.].)

SAILER.

U. Weidmann und A. Metzger. Zur Bestimmung des Rohfettes in Futtermitteln. Vergleichende Verss. bei direkter Ä. Extraktion oder nach Aufschluß mit HCl nach Berntrop ergaben nach letzterem Verf. bei Fleischmehl, Maizenafutter, Biertreber, Malzkeimen, Hundekuchen u. a. um bis zu 2,7% höhere Fettgehl. (Chemiker-Ztg. 57. 363—64. 10/5. 1933. Liebefeld-Bern, Schweiz.)

J. O. Halverson und F. H. Smith, Bestimmung von Gossypol in Baumwollsaatmehl. Nach nouer Arbeitsvorschrift wird das Mehl zunächst mit l'Ac. entfettet u. dann mit wasserhaltigen Å. ausgezogen. Der Å. wird im Teilvakuum abdest., der Rückstand in PAc. gel. u. durch Stehenlassen über Nacht von ausfallenden Verunreinigungen befreit. Zum Filtrat davon gibt man 5 cem Äthylenglykol, 2 cem Anilin u. erhitzt 1—2 Stdn. auf sd. W. unter Ersatz des verdampfenden PAc. auf ein Vol. von 60—75 cem. Nach weiterem Stehen über Nacht wird der Nd. von Dianilingossypol abfiltriert, mit PAc. gewaschen, bei 1000 getrocknet u. gewogen, Umrechnungsfaktor auf Gossypol: 0,775. Verss, über günstigen Einfluß des Äthylenglykols auf die Ausbeute, Störungen durch Fett, Ä. u. a. Der N-Geh. des Dianilingossypols betrug roh 3,66—4,28, umkrystallisiert 3,99—4,11, theoret. 4,19%. 10 Proben Baumwollsaatmehl enthielten 0,0059—0,0530% Gossypol. (Ind. Engag. Chem., Analyt. Edit. 5. 29—33. 15/1. 1933. Raleigh, N. C., Agrioult. Experim. Station.)

Tres Chemisch-Pharmazeutische Industrie und Handels A.-G., Budapest, Verfahren zur Herstellung von Nahrungsmitteln. Da die Keimsubstanz der Samenkerne des Johannisbrotbaumes reich an Proteinen ist, die sich physikal.-chem. wie Weizenkleberproteine verhalten, so eignet sie sich besonders gut zur Herst. von Nahrungsmitteln unabhängig vom Weizen. Die Entkeimung des Samennkerns muß ohne Denaturierung durch chem. oder therm. Beeinflussung geschehen. Die gegebenenfalls gebleichten Mahlprodd. können zur Erhöhung der Backfähigkeit allen anderen, besonders den kleberarmen Mehlen zugesetzt werden. (Oe. P. 133 134 vom 28/12. 1931, ausg. 10/5. 1933. Ung. Prior. 31/8. 1931.)

C. W. Vogt, Louisville, Herstellung von plastischen Massen, wie Speiseeis o. dgl. Das Verf. besteht im wesentlichen darin, daß das Ausgangsmaterial (feste oder fl. Stoffe) in dünner Schicht von z. B. 2 cm kontinuierlich durch eine Kammer gedrückt wird, wobei man unter höherem Druck arbeitet. Durch Änderung der Temp. erzielt man die gewünschte Plastizität. Entsprechend dem Prinzip, daß schnell gebildete Krystallo eine feinere Struktur als langsam entstandene aufweisen, kann man nach diesem Verf. Massen von krystallin. Struktur u. gleichförmiger Beschaffenheit erhalten. Da unter erhöhtem Druck gearbeitet wird, so vergrößert sich das Vol. des aus der Kammer austretenden Prod. durch die expandierenden gasförmigen Bestandteile. (Schwed. P. 72 715 vom 2/2. 1929, ausg. 22/9. 1931.)

Marceli Struszyński. Mikołaj Niszczyński und Lucjan Sadzyński, Warschau, Nicotinsalze aus Tabak und Tabakabfällen. Der Tabak wird vor der Extraktion mit organ., mit W. nicht mischbaren Solvenzien, in trockenem Zustande mit Alkalien ver-

mischt u. dann mit Dampf angefeuchtet. (Poln. P. 15813 vom 4/8, 1928, ausg. 10/5.

Johan Olsen Nygaard, Verfahren zur Konservierung tierischer Stoffe. Fleisch, insbesondere das bisher vernichtete magere Fleisch von Walfischen u. Seehunden wird in einem Bad von Öl derselben Tiere, z. B. rohem Waltran im Vakuum getrocknet u. anschließend vom Öl wieder befreit. (F. P. 743 046 vom 22/9. 1932, ausg. 22/3. 1933. N. Prior. 24/9, 1931.) JÜLICHER.

Československého Průmyslu Cukrovarnického und Ustredni Spolek V. Stanek, Prag, Zuckerhaltige Futtermittel. Man versetzt fein gemahlenen Zucker mit NaCl, Ca-Verbb., wie Ca-Lactat, Glutaminat oder -Glycerophosphat u. mit Phosphatiden, Proteinen u. dgl. Das Gemisch besteht z. B. aus 80 Tln. Zucker, 0,5 NaCl, 0,5 Ca-Lactat, 0,5 Kakao, 0,5 Vanillin, 2 Tln. Cocosfett usw. (Tschechosl. P. 40 879 vom 12/2. 1930, ausg. 10/9. 1932.)

Kurt Teichert, Chemisches Hilfsbuch für den Molkereipraktiker. Hildesheim: Molkerei-Zeitg. 1933. (163 S.) gr. 8°. Lw. nn M. 2.50.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe. Holz. Papier. Cellulose. Kunststoffe.

J. Abramovitch, Einige Hilfsprodukte in der Textilindustrie. Nach Ausführungen über Schaumkraft, Netzvermögen u. Oberflächenspannung werden die Seifen, die sulfonierten Öle, veresterten Öle, die Fettalkohole u. ihre Derivv., cycl. u. cycloaliphat. Körper behandelt. (Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchiment, Apprêt 11. 325-39. Mai 1933.)

Freiberger, Das Bäuchen der Baumwolle. Beobachtungen über das Entlüften des Bäuchguts, den Zusatz O, aufnehmender Mittel, die Erhöhung der Kolloidalität der Bäuchlauge, die Abkürzung der Bäuchzeit durch eine dritte Bäuchlauge u. das Superoxydioren bei buntgewebter u. mancher Weißware werden mitgeteilt. (Melliands Textilber. 14. 302. Juni 1933. Charlottenburg.)

Paul Krais, Neue Qualitäten. Empfehlung des Krumpffreimachens von Baumwollwaren durch das Sanforisierverf. (Z. ges. Textilind. 36. 264—66. 10/5. 1933.) FRIED.

W. Müller, Über das Aufbereitungsverfahren Oberfeuer. Das Verf., bei dem der Flachs nach der Ernte sofort verarbeitet werden kann, über das aber sonst Näheres nicht mitgeteilt wird, wird als beachtenswert bezeichnet. (Melliands Textilber. 14. 283. Juni 1933. Sorau N.-L.)

—, Faser von Agave amaniensis aus Tanganyka. Im Vergleich zum gewöhnlichen Sisal aus A. sisalana ist die Faser in Farbe, Glanz u. Feinheit dem Sisal überlegen, hat aber etwas weniger α-Cellulose, nämlich 73,7—75,5%, gegen 77—80%, bei Sisal. (Bull. Imp. Inst. 31. 1—3. April 1933.)

Gilbert Thiessen, Chemische Holzkonservierung. Sammelbericht über Holzkonservierung unter Berücksichtigung der Bekämpfung von Schädlingen u. Feuersicherung. (Chem. Markets 32. 323-27. April 1933.)

Carl G. Schwalbe, Neue billige Flammenschutzmittel für Holz. (Vgl. C. 1933. I. 866.) Gegenüber der Kritik der CELLONWERKE (C. 1933. I. 2855) stellt Vf. fest, daß Na-Acetat als Flammenschutzmittel nur für Gewebe, nicht für Holz bekannt war. Der Vergleich mit NH₄-Salzen, aus denen der Cellonfeuerschutz besteht, fällt hinsichtlich der Zers. zugunsten des Na-Acetats aus, aus Vers.-Zahlen ergibt sich eine Eindringungstiefe von 50 mm. (Chemiker-Ztg. 57. 164—65. 1/3. 1933.) R. K. MÜLLER.

S. M. Neale, Moderne Entwicklungen in der Cellulosechemie. Teil VI. Das Quellen und Lösen der Cellulose. (V. vgl. C. 1933. I. 3021.) Der Mechanismus des Quellens. die Wrkg. von Alkalikonz. u. Temp., die vorübergehende Quellung beim Auswaschen mercerisierter Cellulose, die vollständige Lsg. u. die Regenerierung der Cellulose ist behandelt. (Rayon Rec. 7. 260-61. 2/6. 1933.) SÜVERN.

J. K. Chowdhury und N. N. Basu, Eine vergleichende Untersuchung an Jute- und Baumwollcellulosen. Auf Grund chem. Eigg. weisen Vff. die Identität von Jute- u. Baumwollcellulose nach. In beiden Fällen wird beim Acetylieren prakt. die gleiche Acetatausbeute erhalten, ebenso ergibt die Hydrolyse ähnliche Ausbeuten an Methylglucosid u. in einem andern Vers. an krystallisierter Glucose. Auch die Ausbeuten an Oktacetylcellobiose u. der OCH3-Geh. der Methylate stimmen bei beiden Cellulosen überein. Die Micellgröße der Jute dürfte geringer sein als die der Baumwolle. Jutecellulose zeigt größere Löslichkeit u. ihre Lsgg. haben größere Oberflächenspannung u. geringere Viscosität als entsprechende von Baumwollcellulosen. (J. Indian chem. Soc. 9. 615—31. Dez. 1932. Dacca, Univ.)

DZIENGEL.

Isao Okamura, Einwirkung von Lauge auf native und mercerisierte Cellulose. Vf. bestimmt die Wärmetönungen bei der Rk. zwischen nativer oder mercerisierter Cellulose u. NaOH-Legg. verschiedener Konz., sowie die Benetzungswärme in W. Bei niederer NaOH-Konz. unterscheiden sich die Wärmetönungen für native u. mercerisierte Cellulose auch nach Abzug der Benetzungswärme erheblich, u. ihre Differenzen sind nicht annähernd konstant. Die Unterschiede sind durch die verschiedenartige Rk.-Weise der beiden Cellulosetypen bedingt. Bei zur eigentlichen Mercerisation ausreichenden NaOH-Konzz. sind die Unterschiede weitgehend behoben, u. in den Differenzen der Wärmetönungen, die in einem breiten Konz.-Bereich konstant sind, drückt sich die Umwandlungswärme aus. Diese ist klein gegenüber den Bruttowärmetönungen beider Substanzen. (Naturwiss. 21. 393—94. 26/5. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie.)

Tsurno Araki und Sadaji Nagaomote, Über Viscosität und Gallertfestigkeit von Celluloseacetat. (Vgl. Araki u. Kusagawa, C. 1931. I. 2413.) Vff. stellen 2 Reihen von Celluloseacetaten her; 1. durch Veränderung der Hydrolysedauer beim gleichen Acetylierungsansatz; 2. durch Behandlung techn. Acetylierungsansatz; 2. durch Behandlung techn. Acetylierungsansatz proportional, bei verschiedenen Reihen zeigten nahezu gleich viscose Celluloseacetate nicht die gleiche Gallertfestigkeit. Die Erniedrigung der Viscosität durch Behandlung mit überhitztem Dampf ist für techn. Celluloseacetat nicht so deutlich wie bei Cellulosenitrat. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 64 B—65 B. Febr. 1933. Aichi, Tokei Denki K. K.) Krü.

D. Krüger, Fortschritte in der Chemie der Kunstseide 1930—1933. Allgemeines: Ausgangsmaterial, Spinnvorgang, Eigg. der Kunstseiden u. Unterscheidung der verschiedenen Kunstseidenarten. — Viscoseseide: Alkalicellulose, deren Vorreife, Sulfidierung, Lsg. des Xanthogenats, Reifung der Viscose, Spinnen u. Eigg. der Viscoseseide. — Kupferseide. — Acetatseide: Celluloseacetate u. ihre Lsgg., Spinnen u. Eigg. der Acetatseide. Analytisches. (Angew. Chem. 46. 311—23. 3/6. 1933. Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Inst. f. physikal. Chemie u. Elektrochemie.)

R. K. MÜLLER.

—, Einige interessante Viscosekunstseidengarne. Von Prodd. der Firma HARBEN's, Golborne, Lancashire, werden besprochen: Standart, ein Garn von 75—200 Denier, Loden, ein etwas gröberes Garn für Möbelstoffe, ein feineres Garn Exinda, ferner Microsil von der Feinheit der Naturseide u. das Mattgarn Microplex, für Strumpfgarne Oplex, Oplex matt u. Silkoplex. (Rayon Rec. 7. 258. 2/6. 1933.) SÜVERN. W. J. Jenkins, Plastische Massen. Cellulosematerialien. Über die Einteilung der

W. J. Jenkins, Plastische Massen. Cellulosematerialien. Über die Einteilung der plast. Massen, die Eigg. der Cellulosederivv. u. deren Weichmacher. (Oil Colour Trades J. 83. 653—54. 10/3. 1933.)

H. SCHMIDT.

Max Speter, Über das idioelektrisierbare Verhalten einiger Kunststoffe (Benzylcellulose, Thiokoll, Pollopas, Trolitan, Trolitul u. dgl.) Vf. beschreibt sein Streifenelektroskop (vgl. C. 1926. II. 1353). Von den untersuchten Kunststoffen sind Benzylcellulose u. Pollopas positiv, Thiokoll, Trolitan, Trolitul, Trolon u. Trolit negativ idioelektrisierbar. Die stärkste negative Idioelektrisierbarkeit zeigt Trolitul, das überhaupt demnach der zurzeit stärkst isolierende Kunststoff u. sogar dem Bernstein überlegen zu sein scheint. (Plast. Massen Wiss. Techn. 3. 109—10. 113. Juni 1933.) R. K. MÜLLER.

—, Geräte für Feuchtigkeitsmessung in der Textilindustrie. Psychrometer, Taupunktspiegel, Polymeter, Thermohygrometer, Hygrograph, Thermohygrograph u. fernzeigende Hygrometer sind beschrieben. (Mh. Seide Kunstseide 38. 253—58. Juni 1933.)

Friedrich C. Jakoby, Das Pulfrich-Photometer in der Praxis des Koloristen. Anwendung des Pulfrich-Photometers (Stufenphotometers) der Firma Carl Zeiss-Jena, für Helligkeitsmessungen an Pigmenten, Farbstoffen u. Appreturmitteln, Weißgehaltsmessungen in der Bleicherei, Glanzmessungen bei mattierter u. glänzender Kunstseide u. für Messung des Trübungsgrades von Seifen- u. anderen Lsgg. (Melliands Textilber. 14. 194—96. April 1933.)

Johannes Walther, Untersuchung der Garne auf Dehnung, Elastizität und Festigkeit mit dem Garnprüfer von Dr. Frenzel-Hahn. Bauart des App. u. das Arbeiten damit ist beschrieben. Abbildung. (Mh. Seide Kunstseide 38. 250—53. Juni 1933. Chemnitz.)

G. Durst, Zur Bestimmung der Steifheit von Geweben. Nach Beschreibung zweier

älterer Verff. wird eine Arbeitsweise beschrieben, bei der der Druck einer aus dem gesteiften Gewebe gebildeten U-förmigen Feder auf der Waage gemessen wird. Das Verf. von Peterson-Grimshaw (C. 1929. II. 2392) ist empfindlicher, ebenso bequem u. auch für weniger steife Gewebe anwendbar. (Melliands Textilber. 14. 308—09. Juni 1933. Konstanz.)

B. P. Ridge und K. Turner, Die Analyse von Baumwoll-Viscose-Mischgeweben. 1. Methode: Zwischen dem ⁰/₀-Geh. an Viscose P u. dem Logarithmus der Fluidität F einer 0,5% lig. Lsg. des Mischgewebes in Kupferammin besteht eine lineare Beziehung: P=a (log $\overline{F}-b$), der Wert der Konstanten a u. b hängt von der Art der Viscose u. Baumwolle ab. Die Methode ist für viscosearme Gemische ziemlich unempfindlich u. für Gewebe mit gebleichten Garnen unbrauchbar, wenn nicht Proben der Komponenten zur Verfügung stehen. — 2. Methode: Zwischen P u. der Cu-Zahl C nach Oxydation mit alkal. Hypobromitlsg. unter bestimmten Bedingungen besteht die Beziehung: $P=40~C-60~{
m für}$ n. Baumwolle u. Viscose, oder $P=35~C-120~{
m für}$ mercerisierte Baumwolle u. Viscose. Die Methode ist für Gemische mit kleinem Viscosegeh. geeigneter als die 1. u. für gebleichte Garne anwendbar. -- Die Fluiditätsmethode wurde mit Erfolg auch bei Gemischen von Baumwolle mit Wolle oder Naturseide u. von Acetatseide mit Naturseide angewandt. Die Fluidität 0,5% ig. Lsgg. von Wolle u. Seide fällt mit derjenigen der Kupferamminlsg, prakt, zusammen. Für Gemische von Rohbaumwolle mit Wolle oder Seide gilt: P=69,0 (log F=0,3) ($P={}^{0}/{}_{0}$ Baumwollgeh.). Seide scheint in Kupferammin leichter l. als Wolle; für Konzz. über $0.5^{0}/{}_{0}$ an Baumwolle-Wollegemischen erscheint die vollständige Auflösung zweifelhaft. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. Transact. 86-88. 31/3. 1933. Manchester, Shirley Inst.) KRÜ.

C. E. Libby und Leonard Parkinson, Prüfung der Blutundurchlässigkeit von Metzger-Einwickelpapier. Die üblichen Leimfestigkeitsprüfungen geben keinen Anhalt für die Blutundurchlässigkeit. Gute Resultate erhält man aber, wenn man auf die Papiere Blutserum aufbringt; die erhaltenen Resultate entsprechen genau den prakt. Beanspruchungen. Die Prüfung wird vorteilhaft mit einem Peneskop-Tester nach Abrams ausgeführt. (Paper Trade J. 96. Nr. 18. 37—40. 4/5. 1933.) FRIEDEMANN.

Ernst Rubens, Über die Verfahren von Schulze-Tiemann und Lunge zur Bestimmung des Slickstoffgehaltes von Nitrocellulosen. Vergleichende Prüfung der Verff. von Schulze-Tiemann, Lunge u. Lunge-Lubarsch. Die Unterss. zeigen, daß nach Schulze-Tiemann die gleichen Werte für den N-Geh. von Nitrocellulosen wie nach Lunge erhalten werden, wenn die Ablesung des gebildeten NO nicht über W., das merkliche Mengen löst, sondern über 30% ig. NaOH vorgenommen wird. Das Verf. nach Lunge-Lubarsch liefert, da die Auflsg. von Nitrocellulose in H₂SO₄ unter Bldg. von CO₂ vor sich geht, stets um 0,1—0,2% zu hohe Zahlen. Bei der Ausführung der Best. nach Lunge ist darauf zu achten, daß die Nitrocellulose-H₂SO₄-Lsg. nicht längere Zeit offen stehen bleibt, weil dann mit Stickstoffverlusten gerechnet werden muß. (Z. ges. Schieß- u. Sprengstoffwes. 28. 172—76. Juni 1933. Chem.-Techn. Reichsanst.) F. Beck.

W. Weltzien und A. Schotte, Neue analytische Methoden zur Untersuchung erschwerter Naturseiden. I. Quantitative Methode zur Analyse der Seidenerschwerung. (Analyse von H. Corsten.) Beim nassen Aufschluß mit konz. HNO₃ u. konz. H₂SO₄ kann man durch Zutropfen von HCl-HBr bei 140—180⁹ das Sn ohne weiteres abdest. u. im Destillat nach Abstumpfen der überschüssigen Säure mit NH₂OH durch H₂S fällen oder titrimetr. bestimmen. Im Destillationsrückstand werden P₂O₅ u. SiO₂ durch Filtrieren getrennt, zur Fällung von P₂O₅ eignet sich ausgezeichnet 8-Oxychinolinmolybdat. Besprechung einer großen Anzahl Analysen. (Mh. Seide Kunstseide 38. 199—203. Mai 1933.)

Nishioka, Saga, Behandlung von Fasern. Eine mit Borsäure versetzte wss. Gelatinelsg. wird mit Paraformaldehyd, primären Phenol-Formaldehydkondensationsprodd., Alaun u. Campher verrührt. Garn, Gewebe, Seile, die mit der Mischung behandelt werden, zeigen Geschmeidigkeit, Glanz u. Beständigkeit gegen Lagern, W., Fäulnis. (Japan. P. 100 339 vom 27/1. 1932, ausg. 16/5. 1933.)

Buchert.

(Japan. P. 100 339 vom 27/1. 1932, ausg. 16/5. 1933.)

BUCHERT.

Wickom Aktiebolaget, Stockholm, Herstellung abwaschbarer Kragen, Manschetten u. dgl. Auf die wie üblich gestärkten u. geplätteten Kragen usw. wird mit Hilfe von Walzen eine dünne Schicht von farblosem Gelluloselack aufgetragen u. diese getrocknet. Dann bringt man durch Zerstäuben von Lack mittels komprimierter Luft noch eine Deckschicht auf. (F. P. 742 310 vom 7/9. 1932, ausg. 4/3. 1933. E. P. 388 328 vom 7/9. 1932, ausg. 16/3. 1933. Schwed. Prior. 8/9. 1931.)

BEIERSDORF.

Calco Chemical Comp., Inc., Bound Brook, übert. von: Moses L. Crossley und Maurice L. Dolt, Plainefield, New Jersey, Amerika, Beize für Baumwolle, bestehend aus Alkali- oder Ammoniumsalzen von Kondensationsprodd. aus Schwefel u. Phenol, die durch Verschmelzen von 48 Toilen Phenol mit 28 Teilen Schwefel u. wenig NaOH-Schnitzeln, Erhitzen der Schmelze während 12 Stdn. unter Rückflußkühlung auf 230°, Vermischen der abgekühlten u. zerkleinerten Schmelze mit 25°/₀ NaOH-Schnitzeln u. Schmelzen des Gemisches bei 100—110° erhältlich sind. Die Zahlenangaben beziehen sich auf optimale Mengen. (A. P. 1882 777 vom 19/12. 1929, ausg. 18/10. 1932.)

Twitchell Process Co., Cincinnati, V. St. A., Verfahren zum Entbasten von Seide, dad. gek., daß die Seide mit einer alkal. Lsg. von Mineralölsulfonat u. dem Sulfonat von Acajounuβöl behandelt wird. (Belg. P. 367 138 vom 22/1. 1930, Auszug veröff. 17/7. 1930.)

Dewey and Almy Chemical Comp., Cambridge, Mass., V. St. A., übert. von: George R. Tucker, North Andover, Mass., V. St. A., Asbestmasse. Um eine Asbestmasse zu erhalten, die wenig Neigung zeigt, sich in der wss. Tragfl. abzusetzen, u. um so eine möglichst gleichmäßige Struktur des fertigen Prod. zu erhalten, wird der wss. Asbestsuspension ein l. Salz eines mehrwertigen Metalles, z. B. Aluminium oder Thorium, mit einer einbasigen Säure zugesetzt. Besonders geeignet erscheinen AlCl₃ u. Th(NO₃)₄. (A. P. 1907616 vom 17/4. 1931, ausg. 9/5. 1933. Vgl. F. PP. 734833 [C. 1933. I. 1210] u. 734925 [C. 1933. I. 1210].)

W. T. Wittner und N. W. Terentenko, U. S. S. R., Herstellung einer Paste für Holzkonservierung. Grüne Seife wird mit gepulvertem gelbem Blutlaugensalz vermischt. Die Konservierung kann in der Weise erfolgen, daß man die Hölzer in mit der Paste imprägniertes Papier einpackt. (Russ. P. 27786 vom 26/10. 1931, ausg. 30/9. 1932.)

D. N. Alexejew, U. S. S. R., Herstellung schwer entflammbarer Furnierhölzer. Die Furnierhölzer werden bei der Herst. einseitig oder beiderseits mit saugfähigem Karton beklebt, getrocknet, mit einer Wasserglaslsg, imprägniert u. erneut getrocknet. (Russ. P. 27 177 vom 11/11. 1931, ausg. 31/7. 1932.)

K. F. Mostzepan, U. S. S. R., Gewinnung von Faserstoffen zur Herstellung von Garnen und Papier. Die Raupenpuppen der Motte selagia werden zwecks Entfernung der kautschukartigen Stoffe mit Bzn. oder Aceton behandelt, bei n. Temp. getrocknet, aufgelockert, vom Sand abgesiebt, mit Seifenwasser gewaschen u. nochmals getrocknet. Die Weiterverarbeitung erfolgt in üblicher Weise. (Russ. P. 28 102 vom 12/1. 1931, ausg. 31/10. 1932.)

International Bitumen Emulsions Corp., Wilmington, Delaware, V. St. A., Herstellung von mit bituminösen oder harzartigen Stoffen imprägnierten Bahnen aus Papierstoff. Fein gemahlener Asphalt wird evtl. zusammen mit Ton oder Talk dem Papierstoff im Holländer oder in einer anderen Mischmaschine zugesetzt. Zweckmäßig werden dabei Netzmittel zugegeben. Die Papiermasse wird in üblicher Weise zu Papier verarbeitet. Das h. u. trockene Papier wird dann noch mit einem Lösungsm. für das bituminöse oder harzartige Material besprüht oder sonstwie oberflächlich behandelt. Als Auftragsmittel ist z. B. Petroleumrückstandsöl genannt. (E. P. 388 643 vom 27/6. 1932, ausg. 23/3. 1933.)

Wilhelm Zimmer. Polen, Dachpappe. Die rohe Pappe wird mit einem Gemisch von dest. Steinkohlenteer, Pech, Holzteer, Harz u. Ton imprägniert u. dann mit Holzmehl beschüttet. (Poln. P. 16 498 vom 25/9. 1930, ausg. 10/10. 1932.) SCHÖNFELD.

Twitchell Process Co., St. Bernard, Ohio, übert. von: Lou A. Stegemeyer und Joseph Otis Peirce, Cincinnati, Ohio, Hydrolysieren von Cellulose durch Kochen mit W., dem eine geringe Menge (0,5%) Mineralölsulfonsäuren aus Säureschlamm zugesetzt sind. (A. P. 1906 429 vom 1/4. 1930, ausg. 2/5. 1933.) M. F. MÜLLER.

R. R. Scheinin, U. S. S. R., Reinigung der bei der Viscoseherstellung abfallenden Alkalilaugen. Die Laugen werden dialysiert, wobei als Membrane Baumwolle verwendet wird, die mit Viscoselsg. imprägniert, mit NH₄-Salzlsg. koaguliert u. mit Säure nachbehandelt wurde. Die Baumwolle wird gegebenenfalls vor dem Imprägnieren mercerisiert. (Russ. P. 27158 vom 3/10. 1930, ausg. 31/7. 1932.) In RICHTER.

Leon Lilienfeld, Österreich, Herstellung von Derivaten des Cellulosexanthats und deren Verarbeitung zu Kunststoffen. Man bringt auf Cellulosexanthat, hergestellt aus gereifter oder ungereifter Alkalicellulose, bei Zimmertemp, zwei- oder mehrwertige organ. Verbb. zur Einw., in deren Mol. mindestens ein Alkylrest an Schwefel (Selen,

Tellur) u. mindestens ein Alkylrest an ein Halogenatom oder an ein O₂-Atom, das mit seiner zweiten Valenz ein Säureradikal bindet, gebunden ist. Diese Verbb. sind insbesondere die Schwefelderivv., wie Mercaptane oder Sulfide der Ester, insbesondere Halogenderivv. zwei- oder mehrwertiger Alkohole, z. B. des Glycerins, wobei wenigstens je ein Alkylrest an ein Halogenatom u. an eine OH-Gruppe gebunden ist. Außer S u. Halogen können die betreffenden Verbb. auch ein oder mehrere N-Atome bzw. stickstoffhaltige oder OH-Gruppen enthalten. Neben diesen Verbb. können 10—20 Teile α-Diehlorhydrin, Äthylenoxyd, Chloressigsäure, Äthylenchlorid, Chloraceton, Benzoylchlorid, p-Toluolsulfochlorid, Diāthylsulfat u. dgl. zugegeben u. die Mischung bis zu 96 Stdn. gereift werden. Den Lsgg. dieser Viscoseverb. kann ferner noch Glucose, Glycerin, Na₂SO₄, ein Bläu- oder Oxydationsmittel, Türkischrotöl, S, Protein, ein Phenol, Naphthol, Aldehyd, Keton oder eines der bekannten Mattierungsmittel zugesetzt werden. — Bei der Verarbeitung dieser Lsgg. zu künstlicher Seide, Filmen u. dgl. können beliebige, stärkere oder schwächere mineralsaure Bäder, gegebenenfalls in Verb. mit anorgan. Salzen, zur Verwendung kommen. Die Bäder können ferner Zusätze, wie Methylschwefelsäure, Glycerinphosphorsäure, Sulfonsäuren, aromat. oder aliphat. KW-stoffe bzw. von Mineralsäuren, Sulfodiessigsäure, HCOH, Pyridin, Lsgg. von Zn-Halogeniden u. dgl. erhalten. (F. P. 735 234 vom 30/3. 1932, ausg. 4/11. 1932. E. Priorr. 31/3. 1931 u. 30/1. 1932. E. P. 385 979 vom 31/3. 1931, ausg. 2/2. 1933.) Eng.

Leon Lilienfeld, Österreich, Verfahren zur Herstellung von Celluloseverbindungen und Kunststoffen daraus. Aus gereifter oder ungereifter Alkalicellulose hergestellte Viscose bzw. deren Derivv. (Cellulosexanthogenfettsäure) wird bei gewöhnlicher Temp. mit einer oder mehreren organ. Verbb. zusammengebracht, die mindestens ein an ein C-Atom gebundenes N-Atom, mindestens ein an ein C-Atom gebundenes O-Atom u. mindestens ein an ein C-Atom gebundenes Halogenatom enthalten, so daß, wenn jedes dieser drei untereinander verschiedenen Elemente im Mol. nur einmal vertreten ist, höchstens zwei davon an ein u. dasselbe C-Atom gebunden sind. Als besonders geeignet haben sich die Halogenderivv. der Nitro- u. Aminoderivv. von Oxy- oder Oxoverbb., z. B. der Oxyamine u. insbesondere der Aminoderivv. des Propanols (2-Chlor-2-nitropropanol, Acetimido β -chloräthyläther, Dibromessigsäuredimethylamid usw.) erwiesen. An Stelle dieser Verbb. können auch ihre Derivv., Ester, Ather oder N-Substitutionsprodd. mit dem Cellulosexanthat reagieren. Außer N, O u. Halogen können die betreffenden Reagenzien S (Sc, Te) bzw. eine schwefelhaltige Gruppe enthalten. — Die erhaltenen Einwirkungsprodd. lassen sich, gegebenenfalls mit Zusätzen von Glycerin, Glucose, Na₂SO₄, Na₂SO₃, Alkalisilicat, -aluminat, NH₃, Oxydationsmitteln, Türkischrotöl, S, Proteinen, Phenol, Naphthol, Aldehyd oder Keton, in bekannter Weise unter Verwendung üblicher Fällmittel zu Fäden (Mattseide), Filmen, Bändern u. a. mehr verarbeiten. (F. P. 789 395 vom 2/7. 1932, ausg. 11/1. 1933. E. Priorr. 4/7. 1931 u. 4/5. 1932.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Wien, Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen aus gereifter oder ungereifter Viscose, dad. gek., daß als Fällbad 25—40% ig. HCl, 60—90% ig. HNO₃, 67,5—99% ig. H₃PO₄ oder 60—90% ig. H₃AsO₄, gegebenenfalls zusammen mit anorgan. Salzen, zur Anwendung kommt. Die Temp. des Bades kann je nachdem —8 bis +18% betragen. Nach dem vorliegenden Verf. lassen sich Fäden, Filme, Überzüge u. dgl. herstellen. (A. P. 1881740 vom 3/6. 1926, ausg. 11/10. 1932. Oe. Prior. 5/1. 1926.)

Leon Lilienfeld, Österreich, Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Weitere Ausbildung des Hauptpatents 701 280, dad. gek., daß an Stelle der Verbb. von Viscose mit Halogenderivv. zwei- oder mehrwertiger Alkohole Verbb. von Viscose oder ihrer Derivv. mit Halogenfettsäuren in bekannter Weise, z. B. zu Fäden, unter Verwendung von starken, mineralsäurehaltigen oder zwei getrennten, koagulierend u. plastifizierend wirkenden Fällbädern verarbeitet werden. (F. P. 39 209 vom 12/7. 1930, ausg. 8/10. 1931. Oe. Prior. 15/7. 1929. Zus. zu F. P. 701 280; C. 1931. 11. 4112.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Österreich, Herstellung von Kunststoffen. Weitere Ausbildung des Hauptpatents 700 535, dad. gek., daß man von Xanthogenaten solcher Oxyalkylderivv. der Cellulose ausgeht, die mit Hilfe von cycl. Äthern zwei- oder mehrwertiger Alkohole, z. B. Alkylenoxyden, Glycid (Epihydrinalkohol), Butadienoxyd u. dgl., erhalten werden. Die Lsgg. dieser Verbb. können außerdem Viscose, Proteine, Weichmachungs- u. Elastizierungsmittel (Dichlorhydrin) enthalten. Die Verarbeitung zu Kunstseide, Filmen, Überzügen u. dgl. erfolgt in üblicher Weise unter Verwendung bekannter Fällbäder. (F. P. 40 224 vom 14/3. 1931, ausg. 7/6. 1932. E. Priorr. 15/3. 1930 u. 15/1. 1931.

Zus. zu F. P. 700 535; C. 1933. I. 344. E. P. 357 595 vom 15/3. 1930, ausg. 22/10. 1933. Zus. zu E. P. 335 993; C. 1931. I. 1699.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Österreich, Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen nach dem Hauptpatent 701 280, dad. gek., daß die durch Einw. von Halogenderivv. eines zweioder mehrwertigen Alkohols, z. B. Epichlorhydrin, auf Cellulosexanthogenat erhaltenen Prodd., unter Vermeidung einer vollkommenen Abspaltung von CS₂-Gruppen, erst durch eine Fällung mit verd. anorgan. oder organ. Säuren. Lsgg. saurer Salze, einem Alkohol oder durch Aussalzen isoliert u. dann gegebenenfalls nach erneuter Xanthogenierung in wss. Alkalilauge gel. werden. Die Lsg. wird in 40—70°/ojg., gegebenenfalls auf —5° gekühlte H₂SO₄ versponnen, wobei man Fäden mit einem Einzeltiter bis zu 1 den. erhält. Die Prodd. lassen sich ferner zu Filmen, Überzügen, Appreturen, Kunstleder, plast. Massen, Druckpasten u. dgl. verarbeiten, oder als Klebmittel verwenden. (F. P. 40 225 vom 10/3. 1931, ausg. 7/6. 1932. E. Priorr. 10/3. 1930 u. 7/1. 1931. Zus. zu F. P. 701 280; C. 1931. II. 4112. E. P. 356 286 vom 10/3. 1930, ausg. 1/10. 1931. Zus. zu E. P. 335 906; C. 1931. I. 1700.)

ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Österreich, Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Weitere

Leon Lilienfeld, Österreich, Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen. Weitere Ausbildung des Hauptpatents 701 280, dad. gek., daß auf Cellulosexanthogenatlsg. solche Stoffe zur Einw. gebracht werden, die mit den OH-Gruppen des Cellulosemoleküls ätherartige Verbb. liefern. Als Stoffe, die diese Eigg. besitzen, kommen folgende in Betracht: Halogenolefine, Di- oder Polyhalogenparaffine, anorgan. oder organ. Ester, cycl. Äther, Halogenalkylamine oder -aralkylamine, Säurehalogenide, Sulfochloride von KW-stoffen, Chinolinsulfochlorid, Halogenderivv. des substituierten Benzoylchloranisols, Halogenderivv. von Äthern von Aminophenolen oder von Pseudophenolen, Sulfochloride tertiärer Amine, der Salicylsäure, Xanthogensäureester, S-Öxyalkylpseudothioharnstoffe, Halogenderivv. der aromat. Monocarbonsäuren, des Cyans, des Nitrobenzols, Diazoniumsalze, Harnstoffhalogenide, Phenylhalogenfettsäuren, Halogenderivv. des Pyridins, von Phenylolefinalkoholen, von Olefinbenzolen, Halogenwasserstoffsäureester von Phenylglykolen oder Phenylglycerin u. Phenylalkylenoxyde. Die Legg. der Prodd. werden unter Verwendung von koagulierend oder plastifizierend wirkenden Mitteln, insbesondere 40—70% ig. H₂SO₄ in bekannter Weise zu Fäden, Filmen u. dgl. verarbeitet. (F. P. 40 432 vom 14/3. 1931, ausg. 23/6. 1932. E. Priorr. 15/3. u. 22/8. 1930. Zus. zu F. P. 701 280; C. 1931. II. 4112. E. P. 357 526 vom 15/3. 1930, ausg. 22/10. 1931. Zus. zu E. P. 335 906; C. 1931. I. 1700.)

Leon Lilienfeld, Österreich, Verfahren zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere künstlichen Fäden von einer Trockenfestigkeit von über 2 g pro den. Man verarbeitet ein Cellulosexanthat, auf das man solche Stoffe zur Einw. gebracht hat, die mit den freien OH-Gruppen der Cellulose reagieren, z. B. Halogenderivv. oder einen anderen Ester eines zwei- oder mehrwertigen Alkohols, etcl. Äther zwei- oder mehrwertigen Alkohole, anorgan. Ester einwertiger Alkohole, Halogenderivv. eines Äthers eines einwertigen Alkohols, Halogenderivv. eines Aldehyds oder Ketons, das sich von einem einwertigen Alkohol ableitet, Halogenolefine, bzw. Di- oder Polyhalogenparaffine, Halogenfettsäuren, Halogenalkylamine oder aralkylamine. Als Fällfl. werden Bäder mit einem Mineralsäuregeh. von bis zu 35% oder nur anorgan. Salze enthaltende Bäder verwendet. Die Fäden werden nach Verlassen des Fällbades in üblicher Weise gewaschen u. fertiggestellt. Der Einzelfadentiter der Seide beträgt 1—1,3 den. (F. P. 41 045 vom 15/10. 1931, ausg. 20/10. 1932. Zus. zu F. P. 719 339; C. 1933. I.

Leon Lilienfeld, Wien, Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Produkten aus Celluloseverbindungen. Weitere Ausbildung des Hauptpatents 335 906, darin bestehend, daß die Prodd., die durch Einw. von anorgan. oder organ. Estern zwei- oder mehrwertiger Alkohole (Glycerinphosphorsäure), cycl. Äthern zwei- oder mehrwertiger Alkohole (Äthylenoxyd), anorgan. Estern oder Äthern einwertiger Alkohole bzw. deren Halogenderivv., Halogenderivv. von Aldehyden oder Ketonen, auf Viscose erhalten werden, in bekannter Weise versponnen bzw. anderweitig verarbeitet werden. Als Fällbad benutzt man eine 40—70% Mineralsäure oder ein salz-, gegebenenfalls auch mineralsäurehaltiges Bad mit nachfolgendem Plastifizierungsbad (starke Mineralsäure) (E. P. 357 121 vom 15/3. 1930, ausg. 15/10. 1931. Zus. zu E. P. 335 906; C. 1931. 1.

Leon Lilienfeld, Wien, Herstellung von künstlichen Fäden aus Celluloseverbindungen. Man verarbeitet in bekannter Weise die Prodd., die durch Einw. von Di- oder Polyhalogenolefinen, bei denen zwei Halogenatome an ein C-Atom gebunden sind, z. B. Methylen-, Äthylen-, Trimethylenchlorid, Tetrachlorāthan u. dgl. auf Cellulosexanthogenatlsg. erhalten werden, wobei man die Reaktionsstoffe zuvor einer gründlichen, 3—4-std. Durchmischung unterwirft. Das Fällbad besteht aus 40—70% ig. H₂SO₄ bzw. HCl, HNO₃ oder H₃AsO₄, gegebenenfalls mit einem Zusatz von anorgan. Salzen. (E. PP. 357 154 u. 357 549 vom 15/3. 1930, ausg. 15/10. 1931. bzw. 22/10. 1931.) ENGEROFF.

Leon Lilienfeld, Wien, Verfahren zur Herstellung von künstlichen Füden aus Celluloseverbindungen, dad. gek., daß man die Einwirkungsprodd., die man durch Behandeln von Viscose mit solchen Stoffen erhält, die die freien OH-Gruppen durch einen organ. Rest zu ersetzen vermögen, wie z. B. Halogenolefine, anorgan. Ester einwertiger Alkohole, Halogenderivv. von Äthern einwertiger Alkohole, Halogenderivv. von Aldehyden u. Ketonen, die sich von einem einwertigen Alkohol ableiten, Halogenalkylamine oder aralkylamine bzw. deren Salze oder Derivv. in bekannter Weise unter Verwendung der üblichen Mineralsäure u. anorgan. Salze bzw. von eine starke, plastifizierend wirkende Säure enthaltenden Fällbädern verspinnt. (E. P. 357 551 vom 15/3. 1930, ausg. 22/10. 1931.)

Leon Lilienfeld, Wien, Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden u. dgl. aus Celluloseverbindungen, dad. gek., daß Cellulose in Ggw. von Alkali mit Halogenalkyl oder Halogenaralkylaminen (β-Chlorpropylamin, Dimethylanilin) zur Rk. gebracht wird, wobei wenigstens eine OH-Gruppe substituiert wird, u. daß die hierbei entstehende Verb. die mindestens noch eine freie OH-Gruppe enthält, xanthogeniert wird. Die Lsg. dieser Celluloseverb. wird in bekannter Weise zu Fäden, Filmen u. dgl. verarbeitet. (E. P. 367 920 vom 25/8. 1930, ausg. 24/3. 1932. Zus. zu E. P. 335 993; C. 1931. I. 1699.) Eng.

Leon Lilienfeld, Österreich, Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Produkten aus Viscose unter Verwendung üblicher Fällbäder, dad. gek., daß das Mengenverhältnis von Cellulose zu Ätzalkali in der Viscose in solche Beziehung zueinander gebracht wird, daß die Viscosität der Viscose, verglichen mit Glycerin von der D. 1,26, nicht wesentlich niedriger ist, als 50—100% der in 100 Teilen Viscose enthaltenen Menge analyt. bestimmbarer Cellulose. Der Cellulosegeh. der Viscose beträgt etwa 3%. Verwendet man Mineralsäure als Fällbad, so ist deren Säuregeh. nicht höher zu bemessen, als der einer 50% ig. H₂SO₄. Nach diesem Verf. werden Fäden mit einem Einzeltiter von 1—1,3 den., einer Trockenfestigkeit von 4—6 g pro den. u. einer Naßfestigkeit von 2—4 g pro den. erhalten. (F. P. 717 698 vom 27/5. 1931, ausg. 12/1. 1932. E. Priorr. 28/5. 1930 u. 25/3. 1931. E. P. 362 460 vom 28/5. 1930, ausg. 31/12.

Leon Lilienfeld, Osterreich, Herstellung von künstlichen Fäden und anderen Kunststoffen aus Celluloseverbindungen. Man bringt auf Cellulose in Ggw. von Alkali eine Verb. - mit Ausnahme einer solchen, die Alkyl-, Oxyalkyl- oder Aralkylgruppen abzugeben vermag — zur Einw., die befähigt ist, mit einer OH-Gruppe zu reagieren, d. h. deren H-Atom durch ein Radikal zu ersetzen, u. xanthogeniert die gebildete Celluloseverb. Von Stoffen, die in dieser Weise reagieren, kommen folgende in Betracht: Di- bzw. Polyhalogenparaffine (Äthylenchlorid), Halogenolefine, Halogenderivv. einwertiger Alkohole, Aldehyde u. Ketone, Sulfochloride tertiärer Amine, Halogenderivv. höherer Fettsäuren u. einbas. Olefinsäuren, halogenierte Alkyl- u. Aralkylamine, halogenierte Oxy- u. Ketocarboxysäuren, Halogenderivv. des Nitromethans, Cyans, einbas. aromat. oder zweibas. Säuren, Harnstoffhalogenide, Trithiocarbonsäureester, organ. u. anorgan. Ester ein- u. mehrwertiger Alkohole, Trichlorhydrin, o. bzw. p-Toluolsulfochlorid, Halogenderivv. der Äther von Alkylphenylhalogeniden, saure Ester des Phenols, Säurehalogenide, Chlorwasserstoffsäureester des Phenylglykols, Phenylalkyloxyde, Phenylchloressigsäure, Halogenderivv. der Phenylparaffinalkoholsäure, Phenylacetylen, Halogenderivv. von Olefinbenzolen, Phenylolefinalkoholen oder Pseudophenolen, Sulfochloride der Phenylmonocarboxylsäuren, Halogenderivv. der Hydronaphthalinverbb., ringförmiger N-haltiger Verbb. — Die Lsgg. der Xanthogenierungsprodd. werden mit den üblichen Fällbädern zu künstlichen Fäden, Filmen u. dgl. ver-- 1000 Teile Zellstoff werden mit 20 000 Teilen 18% jeg. NaOH durchgeknetet, u. nach 3 Stdn. von überschüssiger Lauge auf 3000-4000 Teile Alkalicellulose abgepreßt u. 3 Stdn. lang zerfasert. Man gibt nun 1000 Teile Äthylenchlorid zu u. wäscht die M., gegebenenfalls nach einer Reife von 48 Stdn., alkalifrei. Die abgepreßte M. wird mit NaOH u. W. vermischt, bis sie etwa 20 000 Teile 18% jeig. NaOH enthält. Nach 3 Stdn. preßt man erneut auf 3000-4000 Teile ab, zerfasert u. gibt 600 Teile CS, während 6-10 Stdn. zu. Nach dem Absaugen von überschüssigem CS, wird die M. in W. u. NaOH gel. u. nach einer Reife von 48-96 Stdn. versponnen. (F. P. 724 045

vom 24/8. 1931, ausg. 19/4. 1932. E. Priorr. 25/8., 22/9. 1930 u. 22/6. 1931. E. P. 368 288 vom 25/8. 1930, ausg. 31/3. 1932. Zus. zu E. P. 335 994; C. 1931. I. 4133.) Eng.

Feuersicherheit von Holzbauwerken. Berlin: VDI-Verl. 1933. (39 S.) 80 := Mitteilungen d. Fachausschusses f. Holzfragen beim Verein dt. Ingenieure u. Dt. Forstverein. II. Nr. 3. nn M. 1.—

XIX. Brennstoffe. Erdöl. Mineralöle.

I. D. Mateescu, Die "Kohlenpetrographie" und ihre praktische Anwendung. Der petrograph. Aufbau der Kohlen. Bedeutung der Kohlenpetrographie für die Chemie der Kohlen, die Brikettierung, die mechan. Aufbereitung, die Geologie. (An. Minelor Romania 16. 21—24. Januar 1933.)

I. D. Mateescu, Die petrographischen Komponenten der Kohle. I., II. Der Vitrit (Glanzkohle), der Durit (Mattkohle) u. ihre Eigg. (An. Minelor Romania 16. 129—31. 185—88. Mai 1933.)

SCHUSTER.

T. Shimmura und H. Nomura, Das Phänomen des Backens von Kohlen und eine Methode zu seiner Untersuchung. (Fuel Sci. Pract. 12. 194—98. Juni 1933. — C. 1933. I. 1877.)

SCHUSTER.

T. Shimmura, Die backenden Bestandteile und die kokenden Eigenschaften von Kohle. (Fuel Sei. Pract. 12. 204—09. Juni 1933. — C. 1933. I. 1877.) SCHUSTER.

S. Iki, Beziehung zwischen Backvermögen und Verwitterung von Kohlen. I. Ozydation von Chikuho-Kohlen mit Luft. Die Unters. von 70 Kohleproben ergab, daß, je höher das Backvermögen, je geringer die Verwitterung war. Eine Beziehung zwischen Verwitterung, rationeller Analyse, N- u. S-Geh. wurde nicht gefunden. (J. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] 36. 98 B. März 1933 [Orig.: engl.].)

J. SCHMIDT.

R. A. Mott, Studien uber die Koksbildung. III. Das Blähen von Einzelteilchen. (Vgl. C. 1932. II. 1726.) Von 32 Kohlen verschiedener Zus. wurden Würfel von 1" Kantenlänge (Glanzkohlen- u. teilweise auch Mattkohlenanteile) im inerten Gasstrom bei Erhitzungsgeschwindigkeiten von 1° bzw. 5° je Minute bis 600° entgast, abgekühlt, ausgemessen u. photographiert. Glanzkohlen mit einem H-Geh. über 4,85°/0 (bezogen auf Reinkohle) zeigten ein mit steigendem C-Geh. zunehmendes Blähvermögen. Dieses hängt außerdem von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. Mitteilung der Vers.-Ergebnisse, ausführliche Diskussion. (Fuel Sci. Pract. 12. 185—94. Juni 1933. Sheffield.) SCHUSTER.

David Brownlie, Wissenschaftliche Gründe für die Verwendung von minderwertigem Gas. In Nuneaton wurde ein Stadtgas mit 1780 kcal/cbm abgegeben auf Basis der Tieftemperaturverkokung; die Wärmeeinheit ist in dieser Form wesentlich billiger herzustellen, gleichzeitig gewinnt man mehr fl. Brennstoffe. Die Verbrennungstemp. des Gases entspricht der von reinem Kohlengas. (J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 52. 432. 19/5. 1933.)

C. O. Schobel, Die Verwendung von Roherzen zur Trockenreinigung. Mitteilung von prakt. Ergebnissen bei der H₂S-Entfernung aus schwefelreichem Raffinerieölgas. (Gas Age-Rec. 71. 539—40. 27/5. 1933. Baltimore, Md.)

SCHUSTER.

W. Busch, A. Colin und H. Schmitz, Erhöhung des Benzolausbringens durch Deckenabsaugung. Mitteilung von Vers.-Ergebnissen (Gaszus., Bzl.-Ausbeute, DD., Steigrohrtempp., Bzl.-Siedekurven) an einem Ofen vor u. nach erfolgtem Umbau der Gasabsaugvorr. (Glückauf 69. 490—93. 3/6. 1933. Hamborn.) Schuster.

M. Hasuda, Über Benzol. Vf. beschreibt das Verf. der Bzl.-Gewinnung in der Anlage der IMPERIAL STEEL WORKS, Yawata aus Steinkohlengas. Die Zus. des Rohbzl. sowie das Siedeverh. von Rein-Bzl., Toluol, 100 er Bzl., Motor-Bzl. u. Lösungs-Bzl. sind tabellar. wiedergegeben. Gegenüber dem Bzn. schreibt Vf. dem Bzl. die folgenden Vorteile zu: 1. 13% böherer Heizwert, was einer größeren Fahrtleistung entspricht, 2. größere Klopffestigkeit, 3. enges Siedebereich, 4. keine korrodierenden Einflüsse u. keine Abscheidung von harzartigen Substanzen, daher kein Einfluß auf das Schmieröl. 5. 15—20% Kraftstoffersparnis gegenüber Bzn. bei gleicher Wegstrecke. Durch Druckwäsche ist Vf. in der Lage, das Bzl. 100% ig aus dem Gas auszuwaschen gegenüber 80—85% beim gewöhnlichen Waschprozeß. (J. Fuel Soc. Japan 12. 43—45. April 1933. [Nach engl. Auszug referiert].)

Beinhauer, Das Faulgas aus städtischen Kläranlagen als Betriebsstoff für Lustkraftwagen. Holzgasmotoren. Methan aus Koksofengaszerlegungsanlagen als Treibstoff. Faulgas als Treibstoff u. sein Verwendungsgebiet als Flaschengas. (Gesundheitsing. 56. 209—12. 6/5. 1933. Halle a. S.)

SCHUSTER.

Alfred Billberg, Generatorgasbetrieb von Lastkraftwagen. Vf. gibt einen Überblick über die Darst. von Generatorgas u. seine Anwendung im Motor. Bei Generatorgasbetrieb wird zweckmäßig hohe Kompression (9—10:1) u. großes Zylindervol. angewandt. Die reine Brennstoffkostenersparnis gegenüber Bzn.-Betrieb beträgt bis ca. 60—80%, daneben sind jedoch verschiedene Verlustfaktoren zu berücksichtigen. Die Rentabilitätsverhältnisse werden mit Diagrammen erläutert. (Svenska Bryggarefören. Månadsbl. svensk Bryggmästare-Tidn. 48. 149—57. Mai 1933.) R. K. MÜLLER.

Julio Arauz, Die Brennstoffe auf Alkoholbasis, insbesondere das Gemisch Alkohol-Aceton-Acetylen. Vf. diskutiert die aus verschiedenen Brennstoffen bei vollständiger Verbrennung gewinnbaren Energien, gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen vorgeschlagenen Motortreibstoffgemische u. legt die Vorteile des in Ecuador eingeführten Treibstoffes (90% A. + 10% Aceton, gesätt. an Acetylen) insbesondere vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt dar. (An. Univ. central Ecuador 50. 179—97. Jan./März 1933. Quito, Zentraluniv.)

S. A. Mc Kee, E. A. Harrington und T. R. Mc Kee, Belastungskapazität von Schmiermitteln für extreme Drucke. Messungen der Belastungskapazität von Schmiermitteln für extreme Drucke mit vier Prüfmaschinen geben keine übereinstimmenden Resultate bzgl. der Bewertung der einzelnen Öle. Die Belastungskapazität nimmt mit steigender Temp. u. Geschwindigkeit ab. Im Bureau of Standards wird eine Prüfmaschine konstruiert, bei der nicht nur Temp. u. Geschwindigkeit, sondern auch gleitende u. rollende Reibung nach Belieben geändert u. kombiniert werden können. (S. A. E. Journal 32. 217—23. Juni 1933. Washington, Bur. of Standards.) R. K. Mü.

—, Hängt das Mißlingen einer Behandlung der Straßendecke mit Kaltasphalt nur von der Emulsion ab? Vf. macht Angaben über die von den meisten italienischen Herstellern von Bitumenemulsionen angenommenen Normen. Die Ursache eines schlechten Straßenbelags mit Kaltasphalt ist größtenteils in der ungeeigneten Unterlage zu suchen. (Asfalti, Bitumi, Catrami 5. 44—48.)

A. Thau und W. Wisser, Die Schwefelbestimmung in Kohle und Koks. S-Bindung in Kohle u. Koks; Arten der S-Verbb., die beim Erhitzen gasförmig entweichen. Grundlagen der S-Best. Nach Besprechung der Nachteile, die der Methode von ESCHKA anhaften, werden folgende, für Serienbestst. vor allem geeignete Verff. eingehend beschrieben: S-Best. mit einer Mischung von CaO u. MgO; Natriumsuperoxydmethode nach Thau; abgeänderte Best. für Koks nach Niezoldi; Titration mit Natriumthiosulfat nach Behandeln der Sulfatlsg. mit BaCrO4, HCl u. KJ. Auf 1 Atom S werden 3 Atome J frei. (Wasser u. Gas 23. 467—75. 1/6. 1933. Berlin.) SCHUSTER.

W. Groß und W. Gründer, Kornfeinheitsbestimmungen durch die Sedimentanalyse am Beispiel von Steinkohlenstaub. Nach einleitender Besprechung der verschiedenen Methoden zur Kornfeinheitsbest, wird das Pipettverf, nach Andreasen ausführlich behandelt. Mitteilung von Feinheitskennlinien nach der Sinkgeschwindigkeit von Anthrazitstaub in Glykol, W. u. Luft; entsprechende Kennlinien für die Stoffkomponenten des Anthrazits (Glanzkohle, Mattkohle, Mittelprod., Berge). Benutzung der Kennlinien für die Berechnung von Eindickern, Klärbehältern, Windsichtern u. Staubabscheidern. (Glückauf 69. 485—90. 3/6. 1933. Breslau.)

W. Gooskov, Flotationsversuche mit Calciumchlorid und Zinkchlorid. Als Erklärung für die verschiedenen Heizwerte bei der Flotation mit organ. Lösungsmm. u. mit anorgan. Salzlsgg. wird im Gegensatz zu CAWLEY (C. 1932. II. 2131) die Abspaltung von CO₂ aus Carbonaten der Aschen durch die freie Säure des anorgan. Salzes gegeben. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 146. 594. 31/3. 1933.) Schuster. R. L. Cawley, Flotationsversuche mit Calciumchlorid. Erhärtung der früheren Er-

klärung, der sich auch R. Lessing anschließt. (Colliery Guard. J. Coal Iron Trades 146. 730. 21/4. 1933.)

Schuster.

W. A. Selvig und F. H. Gibson, Die Chlorbestimmung in Kohlen. Vff. empfehlen als genauestes Verf. die Verbrennung der Kohle in feuchtem O₂ von 30 at in der Bombe u. Best. des Cl nach Fällung mit eingestellter AgNO₃-Lsg. durch Rücktitration des überschüssigen AgNO₃ mit NH₄CNS u. Fe(3)-ammonsulfat als Indicator. Blindvers. erforderlich. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 189—91. 15/5. 1933. Pittsburgh, Pa., U. S. Bureau of Mines.)

Evald L. Skau und I. Laird Newell, Eine maßanalytische Schnellbestimmungsmethode für Schwefel in Kohle und Koks. 1 g der gepulverten Substanz wird in der Calorimeterbombe, in der sich einige ccm W. befinden, wie üblich unter O₂-Druck von 20—30 at verbrannt, die Fl. mit gesätt. Benzidinsulfatlsg. in ein 250 ccm-Becherglas übergespült u. vorsichtig u. unter dauerndem Schütteln mit 60 ccm gesätt. Benzidinchloridlsg. versetzt. Der Nd., der sich schnell absetzt, wird sofort abfiltriert, mit der gesätt. Benzidinsulfatlsg. säurefrei ausgewaschen, samt Filter in dem Becherglas mit 100 ccm W. aufgeschwämmt u. mit 0,0624-n. NaOH u. Phenolphthalein als Indicator titriert. Kurz vor dem Ende ist zum Kochen zu erhitzen u. bis zur deutlichen Rosafärbung zu Ende zu titrieren. Bei 1 g Einwaage ist der 10. Teil der verbrauchten ccm NaOH gleich dem %-Geh. der Probe an S. Analysendauer 30—40 Min. Die Methode ist ebenso genau wie die Standardverff. mit Na₂O₂ oder nach ESCHKA. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 180—82. 15/5. 1933. Hartford, Conn.)

- B. W. Story und V. A. Kalichevsky, Photoelektrisches Colorimeter zur Prüfung der Farbintensität flüssiger Erdölprodukte. Zur Ausschaltung aller persönlichen Fehlerquellen bei der visuellen Prüfung der Erdölprodd. konstruierten Vff. ein einfaches photoelektr. Colorimeter, das neben einfacher Bedienung den Vorzug größerer Genauigkeit vor allen andern Verff. besitzt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 214—17. 15/5. 1933. Paulsboro, N. J., Socony-Vacuum Corp.)
- S. Bruckner und Paul Meinhard, Über das Verhalten von Bitumenarten im filtrierten ultravioletten Licht. Vff. untersuchten Steinkohlenteerpech, Petrolpech, Stearinpech u. Montanwachs sowie deren Gemische u. Lsgg. in verschiedenen Lösungsmitteln im filtrierten ultravioletten Licht. Die Unterss. haben ergeben, daß es derzeit nicht möglich ist, Gemenge verschiedener Bitumina in Substanz sowie auch in Lsg. auf diese Weise zu identifizieren. Man kann aber die verschiedenen Bitumensorten erkennen, falls man im Besitze von Testobjekten ist. (Petroleum 29. Nr. 13. 8—10. 29/3. 1933. Wien.)

Koks- und Halbkoks-Brikettierungs-Ges. m. b. H., Berlin, Verfahren zum Erzeugen von rauchlosen Brennstoffbriketten aus gasarmen Brennstoffen, wie Koksgrus oder Magerkohlenstaub, nach D. R. P. 476 319, dad. gek., daß dem Bindemittelgemisch aus Ton mit Sulfitlauge oder Zellpech ein Zuschlag von unter 3% von verbrennungsanregenden Mitteln, wie Steinkohlen- oder Braunkohlenteerpech, beigemengt wird. — Zur Erzeugung wetterfester Brikette kann man die Preßlinge einer röstenden oder dörrenden Hitzebehandlung unterwerfen, die bis zur Austreibung des Bitumens oder bis zur Verkokung erhöht werden kann. (D. R. P. 577 833 Kl. 10 b vom 2/2. 1930, ausg. 6/6. 1933. Zus. zu D. R. P. 476 319; C. 1929. II. 1111.)

Wilhelm Groth, Berlin, Verfahren zur Herstellung verkokter Brikette aus nichtbackenden Brennstoffen aller Art u. einer zum Einbinden dienenden kolloidalen Kohlendispersion von schleimiger Beschaffenheit, dad. gek., daß die zum Einbinden des nichtbackenden Brennstoffes dienende kolloidale Dispersion von schleimiger Beschaffenheit aus backender Kohle bereitet wird. — Zum Einbinden von 80 bis 85 Teilen Anthracitfeinkohle mit einer Korngröße von 0 bis 5 mm wird eine schleimige Dispersion mit etwa 20 bis 15 Teilen backender Feinkohle verwendet. (D. R. P. 577 766 Kl. 10 a vom 8/5. 1925, ausg. 3/6. 1933.)

William D. Wilcox, Lawrence, Gewinnung von Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen. Zu einem dampfförmigen KW-stoff gibt man eine zur Oxydation des C zu CO ausreichende Menge W. Dampf, u. läßt das Gemisch solange durch eine von außen auf wenigstens 1800° F erhitzte Leitung strömen, bis eine ca. 80°/oig. Dissoziation erfolgt ist. Hiernach erhält das Gemisch einen ausreichenden Zusatz von O2, um den C des noch unzers. KW-stoffes in CO u. die Menge H2 in W. überzuführen, die das doppelte Vol. CO übersteigt. Man erhält ein Gasgemisch, in dem zweimal soviel H2 wie CO vorhanden ist. (A. P. 1905 326 vom 28/6. 1930, ausg. 25/4. 1933.)

DREWS.

Nautschno-issledowatelny institut po torfjanoi promyschlennosti "Instorf", U. S. S. R. (Erfinder: P. M. Joffe und W. E. Rakowski), Abscheidung von Phenolen aus Teeren. Die Teere werden mit Na-Phenolaten extrahiert u. der Extrakt zwecks Ausscheidung der Phenole mit W. versetzt. (Russ. P. 27892 vom 22/3. 1930, ausg. 30/9. 1932.)

Heinrich Koppers Akt.-Ges., Essen, Vorrichtung zur Oxydation der Kohle. Einrichtung zur Oxydation der Kohle nach Pat. 574 356, dad. gek., daß die zur Trocknung, Entstaubung u. Oxydation der Kohle verwendeten Trommeln in Hintereinanderschaltung zu einer Konstruktionseinheit zusammengefaßt sind. — 11 weitere Vorr.-

Ansprüche. (D. R. P. 575 591 Kl. 10 a vom 15/4. 1931, ausg. 29/4. 1933. Zus. zu D. R. P. 574 356; C. 1933. I. 3845.)

"Polmin" Państwowa Fabryka Olejów Mineralnych, Zygmunt Łachociński und Bolesława Manwełówna-Mielnikowa, Dschobycr, Trennung von Öl-Wasser-emulsionen, besonders von Erdölschlamm. Man gibt der Emulsion das durch Neutralisation bei der Mineralölraffination mit rauchender H₂SO₄ erhaltene Prod. hinzu. (Poln. P. 16 404 vom 7/3. 1930, ausg. 1/10. 1932.) SCHÖNFELD.

M. L. Blagodarow, U. S. S. R., Entschwefelung leichter Mineralöle. Die Mineralöle werden in einer Kolonne mit den Dämpfen der bereits entschwefelten Mineralöle in Ggw. von Eisenkiesabbränden, die unter Zusatz von Töpferton zu Brikett oder Raschigringen geformt sind, behandelt. (Russ. P. 27431 vom 24/7. 1931, ausg. 31/8. 1932.)

Carburol A. G., Schweiz, Crackverfahren. Rohpetroleum u. Teeröle werden in gesonderten Crackanlagen unter optimalen Bedingungen unter Druck gespalten, worauf die Spaltprodd. vor oder nach der Entspannung vereinigt u. gemeinsam fraktioniert werden. (F. P. 737 177 vom 14/5. 1932, ausg. 8/12. 1932. D. Prior. 9/7. 1931.) DERSIN.

Texas Comp., V. St. A., Crackverfahren. Bei dem Verf. des Hauptpatentes werden die von der Spaltkammer kommenden h. Öle unter dem Einfluß der in ihnen vorhandenen Wärme verdampft u. fraktioniert, so daß sich ein schwerer Rückstand, ein Leicht-, Mittel- u. Schwerölkondensat bildet, die gesondert abgezogen werden, während das Schwerölkondensat in die Crackanlage zurückgeführt wird. (F. P. 41 285 vom 11/1. 1932, ausg. 2/12. 1932. Zus. zu F. P. 700 717; C. 1931. II. 1235.)

Texaco Development Corp., V. St. A., Crackverfahren. Das zu spaltende Rohöl wird in einer Heizschlange unter Druck auf mäßig hohe Temp. erhitzt u. in eine Rk.-Kammer eingeführt, in der die Verdampfung des Öles erfolgt u. ein Rückstandsöl sich absetzt. Die Dämpfe durchstreichen weitere Spaltkammern u. treten schließlich in einen Fraktionierturm ein, aus dem das Rohbenzin dem Kühler zugeführt wird, während ein Gasölkondensat als Rücklauf abgezogen wird. Letzteres wird in einer zweiten Crackschlange auf höhere Temp. als in der ersten Schlange erhitzt u. darauf ebenfalls in die Rk.-Kammer eingeführt. (F. P. 737 071 vom 13/5. 1932, ausg. 6/12. 1932. A. Prior. 16/5. 1931.)

Texaco Development Corp., V. St. A., Crackverfahren. Das Öl wird in fl. Phase in Rohrschlangen unter Druck auf Spalttemp. erhitzt u. in einem Verdampfer in fl. Rückstandsöl u. Öldampf getrennt. Letzterer wird aufgeheizt u. in eine zweite Rk., Zone zwecks Spaltung in der Dampfphase eingeführt, in die gleichzeitig das Rückstandsöl des Verdampfers eingeleitet wird. Die Dämpfe werden von hier zu einer Fraktionierkolonne geführt, während das fl. Rückstandsöl unter Druckentlastung durch die darin enthaltene Wärme verdampft u. dest. wird. (F. P. 737 232 vom 17/5. 1932, augs. 8/12. 1932. A. Prior. 19/5. 1931.)

Gasoline Products Co., Inc., V. St. A., Crackverfahren. Das Rohöl wird unter Druck auf Spalttemp, erhitzt u. in eine Blase eingebracht, in der es bis auf Koks abdest, wird, während von dort die Öldämpfe in eine Dest.-Kolonne eintreten u. in Leichtöl u. eine Rücklauffraktion getrennt werden. Letztere wird durch eine Crackschlange geführt u. danach in denselben Fraktionierturm eingeleitet u. dest., so daß nur ein als Heizöl zu verwendendes Rückstandsöl hinterbleibt. (F. P. 740 649 vom 1/8. 1932 ausg. 30/1. 1933. A. Prior. 29/8. 1931.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., übert. von: Eugen Dorrer, Ludwigshafen a. Rh., Raffination von Kohlenwasserstoffölen. Ungesätt. Verbb. enthaltende Öle werden mit Wasserstoff bei Tempp. von 200 bis 450° in Ggw. von Katalysatoren behandelt, die Elemente der 4. bis 6. Gruppe zusammen mit Metalloiden der 6. Gruppe enthalten, bis nicht nur Schwefel- u. Sauerstoffverbb., sondern auch Stickstoff- u. Halogenverbb. in die entsprechenden Hydride übergeführt u. verharzende Verbb. abgesätt. sind, eine merkliche Aufspaltung des Ausgangsmaterials aber noch nicht eingetreten ist. Nach Abtrennung der genannten Hydride werden die ungesätt. Bindungen der KW-stoffe in Ggw. von Hydrierungskatalysatoren bei Tempp. unterhalb 350° abgesättigt. (A. P. 1908 286 vom 30/11. 1929, ausg. 9/5. 1933. D. Prior. 3/12. 1928.)

Galicyjskie Towarzystwo Naftowe "Galicja" Sp. Akc. und Henryk Wischnowitzer, Drohobyer, Raffination schwerer Mineralöle mit H₂SO₄ u. Bleicherde. Die Öle werden nach Verdünnung (z. B. von Schmieröl, Viscosität 24° E bei 50° mit Gasöl,

Viscositāt 1,6° E bei 20°) raffiniert u. hierauf das Verd.-Mittel abdestilliert. (Poln. P.

16 212 vom 7/12. 1927, ausg. 10/7. 1932.)

D. A. Mirsojan, P. I. Romaschenko und L. J. Fürst, U. S. S. R., Raffination schwerer Mineralöle mit H2SO1. Die Raffination erfolgt in üblicher Weise, jedoch zwecks leichterer Aufarbeitung des Säureschlammes unter gleichzeitigem Zusatz von Mineralölsulfonsäuren (Kontakt) oder des Säureschlammes. (Russ. P. 27985 vom 13/5. 1931, ausg. 31/10. 1932.) RICHTER.

Gustave-Jean-Charles Beckmann, Frankreich, Regenerierung gebrauchter Schmieröle. Die Schmieröle werden zunächst in einer Zentrifuge von W. u. den gröberen Verunreinigungen befreit, dann mit etwa 2º/0 66º Be H2SO, u. nach Abtrennung der Säure erneut mit etwa $5^{\circ}/_{0}$ 66° B6 $H_{2}SO_{4}$ behandelt, filtriert, neutralisiert u. gegebenenfalls mit etwa $7-10^{\circ}/_{0}$ Bleicherde bei 30° entfärbt. (F. P. 744 406 vom 21/10. 1932, ausg. 20/4. 1933.)

Franciszek Gozdz, Posen, Farbiger Asphalt. Zu gepulvertem Asphaltstein werden ca. 4% Asphaltbitumen, 4% Farbe, enthaltend Fe-Oxyde, 0,5% Terpentinöl u. 0,5% Firnis zugemischt, das Gemisch wird nochmals vermahlen, auf 50° erwärmt u. in Formen gepreßt. (Poln. P. 15854 vom 18/6. 1930, ausg. 10/5. 1932.) SCHÖNFELD.

Edward Roland Taylor, Vancouver, Kanada, Verfahren zur Herstellung eines bituminösen Straßenbaustoffs durch Vermischen von feuchtem Gesteinsmaterial mit einem feuchtigkeitsabsorbierenden Stoff u. heißfl. bituminösen Substanzen, dad. gek., daß als feuchtigkeitsabsorbierender Stoff gebrannter Gips verwendet wird. — Der Gips absorbiert sehr schnell die Feuchtigkeit u. bildet auf der Oberfläche der Gesteinsteilchen einen pulverförmigen Überzug, der gut von den bituminösen Substanzen durchdrungen wird, so daß eine innige Verb. des Gesteinsmaterials mit dem Teer o. dgl. erreicht wird. (Vgl. hierzu auch F. P. 699925; C. 1930. II. 299.) (D. R. P. 576 768 Kl. 80b vom 26/7. 1930, ausg. 16/5. 1933.) HEINRICHS.

XX. Schieß- und Sprengstoffe. Zündwaren.

Lacape und Thomas, Die Löslichkeit von Nitrocellulose in Alkohol-Wassergemischen. Proben einer Nitrocellulose (5 g) werden mit je 150 ccm A.-W.-Gemisch ansteigender A.-Konz. 8 Stdn. lang am Rückflußkühler auf 74-75° erhitzt u. die Mengen der in Lsg. gegangenen Nitrocellulose bestimmt. Die Beziehung zwischen Löslichkeit der Nitrocellulose u. A. Konz. wird festgestellt. Der Stickstoffgeh. der l. Nitrocellulose ist geringer als der des Ausgangsstoffes. Aus einer Nitrocellulose können durch wieder-holte Rehandlung mit A.-W.-Mischungen wachsenden A.-Geh. Anteile verschiedenen Nitrierungsgrades abgetrennt werden. (Mem. Poudres 25. 109—14. 1932—1933. F. Becker.

Thomas, Der Quellungsgrad von Nitrocellulose in Mischungen von Alkohol, Wasser und Äther. Als "Quellungsgrad" wird die scheinbare Vol.-Vergrößerung (ccm/g) einer getrockneten Nitrocellulose bezeichnet, die längere Zeit mit einer bestimmten überschüssigen Menge Gelatinierungsmittel in Berührung stand. Der "Absorptionskoeff." ist die von Nitrocellulose, die der Einw. einer A.-A.-Mischung ausgesetzt war, nach dem Abschleudern zurückerhaltene Menge Lösungsm. Die Ergebnisse der Unters. einer Nitrocellulose nach beiden Gesichtspunkten werden einer vergleichenden Prüfung unterzogen, wobei sich zeigt, daß die aufgestellten Kurven zwar den gleichen Gang aufweisen, die Best. des Absorptionskoeff. jedoch regelmäßigere Werte liefert. (Mem. Poudres 25. 115-20. 1932-1933. Pont-de-Buis.) F. BECKER.

Demougin, Über die Vermeidung des Mündungsfeuers. Nach einer Besprechung der Ursachen für die Bldg. des Mündungsfeuers bringt Vf. eine Zusammenstellung von Verbb. nach ihrer Eignung zu seiner Unterdrückung. An erster Stelle werden KCl, Kaliumbitartrat u. -oxalat angeführt. Ihrer Wirkungsweise nach lassen sich diese Verbb. im wesentlichen in drei Gruppen einteilen: 1. in Stoffe, die sich unter Entw. großer Mengen Gase zersetzen, die die Pulverenergie z. T. aufnehmen u. eine Temp.-Erniedrigung veranlassen, 2. in Stoffe, die unter Bldg. fester, "negativ katalysierender" Teilchen zerfallen, u. 3. in Stoffe, die bei ihrer Zers. O₂ abgeben u. so eine weitergehende Verbrennung der Pulvergase verursachen. (Mem. Poudres 25. 130-41. 1932-1933. Paris.) F. BECKER.

J. Fauveau und Le Paire, Beitrag zur Kenntnis von Verbindungen, die das Mündungsfeuer unterdrücken. Studien zur thermodynamischen Hypothese der Wirkung von Alkalisalzen. Die Unterss. führen zu dem Schluß, daß die infolge der Dissoziation der Alkalisalze auftretende Temp.-Erniedrigung allein nicht ausreicht, um die Entzündung der Gasgemische zu verhindern. Die spezif. Eignung der Alkalisalze zur Unterdrückung des Mündungsfeuers im Gegensatz zu der vollkommenen Wirkungslosigkeit der Erdalkalisalze scheint vielmehr auf einem ehe m. Einfluß (bei dem vielleicht der Elektronenstruktur der Atome eine Bedeutung zukommt) zu beruhen. (Mem. Poudres 25. 142—59. 1932—1933. Sevran.)

Camille Matignon, Henri Moureu und Maurice Dode, Über die Salpetersäureester des Propylengykols und der Butylenglykole. Nitrierung des Propylenglykols: Man läßt den Alkohol tropfenweise der gekühlten Mischsäure bei lebhaftem Umrühren zufließen. Nach beendigter Zugabe des Glykols soll die Säure noch etwa 1/4 Stde. einwirken. Die Mischsäure enthält nach der Scheidung meist nur Spuren des Dinitrats. Der Ester wird nach den üblichen Verff. gewaschen u. getrocknet u. ist dann fast völlig rein. Zur Festlegung der optimalen Bedingungen wird der Nitriervorgang einer systemat. Unters, unterworfen. Die Geschwindigkeit der Zugabe des Propylenglykols u. die Nitriertemp. (innerhalb -10 bis $+10^{\circ}$) sind ohne Einfluß auf die Ausbeute. Die vorhandene Menge $\mathrm{HNO_3}$ soll $10^{\circ}/_{0}$ mehr betragen als die Theorie erfordert. Der W.-Geh. schwefelsäurereicher Mischsäuren (HNO₃/ $\rm H_2SO_4=0,88$) darf nicht größer sein als $4^0/_0$. Das Verhältnis HNO₃/ $\rm H_2SO_4$ kann zwischen 0,84 u. 1,6 schwanken, ohno daß Ausbeuteverschlechterung eintritt. Mehrere Nitrierverss., die unter Berücksichtigung dieser Daten (40 g Propylenglykol, 82 g HNO₃ 93°/oig, 78 g H₂SO₄ 93°/oig) vorgenommen wurden, lieferten jeweils 92,7% Ausbeute. — Die Nitrierung der Butylenglykole wird in gleicher Weise vorgenommen. Bei Verwendung von Mischsäure der zuvor genannten Zus. gaben die Butylenglykole mit unverzweigter C-Kette Dinitrat in Ausbeuten von $90^{\circ}/_{0}$. Isobutylenglykolnitrat wird von konz. $H_{2}SO_{4}$ zers.; zu seiner Herst. wird nur HNO_{3} verwandt (Ausbeute etwa $30^{\circ}/_{0}$). Das 1,3-Butylenglykol ergibt bei seiner Nitrierung ein gelblich gefärbtes Dinitrat, während die reine Verb. farblos ist. Der N-Geh. auch des gereinigten Prod. wird zu niedrig gefunden. - Aus den Verss. ist zu folgern, daß insbesondere 1,2- u. 2,3-Butylenglykol sich zur Herst. von Salpetersäureestern eignen. (Mem. Poudres 25. 176-88. 1932-1933. Lab. de Chimie Minerale du Coll. de France.) F. BECKER.

Aubry, Über die Herstellung des Salpetersäureesters des Monoäthanolaminnitrats. Monoāthanolamin wird bei 15° mit verd. $\mathrm{HNO_3}$ neutralisiert, die Lsg. im Vakuum bei 40° abgedampft u. das Nitrat über $\mathrm{H_2SO_4}$ getrocknet. Das Salz wird bei -10 bis -5° in die 3-fache Menge konz. $\mathrm{HNO_3}$ eingetragen; nach beendeter Nitrierung wird das Gemisch in gekühlten Ä. gegossen. Die sich ausscheidenden Krystalle werden mit Äther gewaschen u. getrocknet. Die Neutralisation der Base u. ihre Veresterung kann auch in einem Arbeitsgang erfolgen. Der Sprengstoff ist stark hygroskop. (Mem. Poudres 25. 189—93. 1932—1933.)

Aubry, Über die Herstellung des 1,3-Butylenglykoldinitrats. Das aus Acetaldehyd mit verd. Sodalsg. erhaltene Aldol wird hydriert u. das entstandene Butylenglykol mit Mischsäure oder konz. HNO₃ in guter Ausbeute (93°/₀) nitriert (vgl. vorvorst. Ref.). Für die Aldolkondensation wird folgende Vorschrift empfohlen: In 2000 eem Aldehyd werden unter Kühlung u. kräftigem Umrühren im Laufe 1 Stde. 100 eem n. Na₂CO₃-Lsg. gegeben. Die Temp. soll 40° nicht überschreiten. Wenn die Temp. des Gemisches zu sinken beginnt, wird mit H₃PO₃ bis zur Entstehung von Na₂HPO₄ neutralisiert. Aus der 60°/₀ Aldol enthaltenden Rk.-Fl. wird bei Tempp. unter 50° Acetaldehyd abdest. Das verbleibende Rohprod. kann ohne weiteres hydriert werden. Nach diesem Verf. entstehen nur weniger als 1°/₀ höhere Kondensationsprodd. (Mem. Poudres 25. 194—96. 1932—1933.)

Aubry, Nitroisobutylglycerintrinitrat. Die Darst. des Sprengstoffs (über Monochloressigsäure-Nitromethan-Nitroisobutylglycerin) wird eingehend beschrieben. Besondere Aufmerksamkeit wird der Verbesserung der Nitromethanausbeute zugewandt. Nach der Prüfung verschiedener Verff. zur Herst. von Nitromethan entscheidet sich Vf. für die Methode von Steinkopf u. Kirchhoff (C. 1909. II. 1538), vermeidet aber die alkal. Rk. der Umsetzungsfl., die Hydrolyse der Monochloressigsäure u. Kondensation von Nitromethan hervorruft, u. vermindert möglichst die durch mechan. Mitreißen entstehenden Nitromethanverluste, indem er die Rk. mäßigt u. die entstehende CO2 mit W. wäscht. — Nach der im folgenden angegebenen Vorschrift wurde Nitromethan in einer Ausbeute von 70% der Theorie (gegenüber 40% nach Steinkopf u. Kirchhoff) erhalten. 500 g Monochloressigsäure in 1000 cem W. werden mit CaCO3 genau neutralisiert; dann wird eine Lsg. von 360 g NaNO2 in 360 ccm W. hinzugefügt.

Der vierte Teil dieser Mischung wird in einem 2-l-Kolben bis zum Eintritt der Rk. erwärmt u. der Rest des Gemisches durch den Tropftrichter so zugegeben, daß in der Sekunde 2 Tropfen überdest. Die Vorlage trägt einen Rückflußkühler, an den zwei Waschflaschen, die erste leer, die zweite mit W. gefüllt, angeschlossen sind. Die CO2 gibt dort mitgerissenes Nitromethan ab. Das in den Vorlagen sich abscheidende Nitromethan wird über CaCl2 getrocknet. Das übergetriebene, mit Nitromethan gesätt. W. u. die Waschfl. für CO2 werden vereinigt, mit 33% NaCl versetzt u. wieder dest. Diese Operation ist mehrfach zu wiederholen. Man erhält so 225 g Rohnitromethan u. nach Dest. 220 g reines Prod. Die Kondensation des Nitromethans mit Formaldehyd wird nach den Angaben Hofwimmers (C. 1912. I. 1265) mit KHCO3 als Kondensationsmittel vorgenommen. Sie liefert, wenn zunächst nur ein Teil der Nitromethan-Formalinmischung erwärmt, der Rest in kleinen Anteilen zugefügt u. die Temp. auf 95—960 gehalten wird, Nitroisobutylglycerin in einer Ausbeute von 95%. Die Nitrierung, ebenfalls nach Hofwimmer ausgeführt, ergibt eine Ausbeute von 90%. An Stelle von Mischsäure kann auch HNO3 (D. 1,52) zur Nitrierung benutzt werden. (Mem. Poudres 25. 197—204. 1932—1933.)

R. Lepsius, Chemie und Luftschutz. (Chemiker-Ztg. 57. 441-42. 7/6. 1933. Berlin.)

D. S. Welikowski und E. M. Welikowski, U. S. S. R., Einfettungsmittel für Schuβwaffen. Eine Lsg. von Abietin- oder Ölsäure in Mineralölen wird mit Ätzalkalien u. Ammoniak in Ggw. von A. oder Amylalkohol verseift u. das Verseifungsprod. mit Aceton vermischt. (Russ. P. 27 432 vom 27/3. 1930, ausg. 31/8. 1932.) RICHTER.

Alfred Stettbacher, Zürich, Plastische Sprengstoffe. 5—95 Teile krystallisierter Tetranitropentaerythrit werden mit 95,5 Teilen fl. HNO₃-Ester u. 0—2°/₀ Nitrocellulose verarbeitet. Man verwendet z. B. 90—4°/₀ Tetranitropentaerythrit, 70—4°/₀ Nitroglycerin, 20—2°/₀ Dinitroglykol, 0—20°/₀ Nitrocellulose. 7—10°/₀ NH₄NO₃ oder NH₄ClO₄ etc., 0—5°/₀ Sägespäne, 2—20°/₀ aromat. nitrierte KW-stoffe. (Poln. P. 16 232 vom 16/2. 1931, ausg. 10/7. 1932. Schwz. Prior. 28/3., 27/5. 1930.)

Oldrich Turek, Pilsen, Sprengkapseln. Man füllt die Sprengkapseln, in Abänderung des Verf. des Tschechosl. P. 37 577; C. 1933. II. 4544 mit 2,4,6-Trinitro-1,3,5-triazidobenzol. (Tschechosl. P. 40 818 vom 9/10. 1929, ausg. 10/9. 1932.) Schönfeld.

Draeger-Gasschutz im Luitschutz. Individual-Gasschutz. Kollektiv-Gasschutz. Charakter d. chem. Krieges. Chem. Kampfstoffe. Organisation d. Luitschutzes, Stildtebau u. Luitschutz. 2. dt. Ausg. mit Erg. Lübeck: Rahtgens in Komm. 1933. (288 S.) 8°. nn M. 3.10.

XXI. Leder. Gerbstoffe.

V. Casaburi, Uber Gerbung mit Eisensalzen. Schrifttumsbesprechung für die Zeit von 1918 bis jetzt, getrennt nach anorgan. u. organ. Fe-Salzen. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 213—23. Mai 1933.)

GRIMME.

Augusto Gansser, Bemerkungen über Celluloselauge, besonders von Sulfitcellulose. Bericht über die Einführung von Sulfitcelluloselauge in der Gerbpraxis u. ihr Verh. bei der Gerbung. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 224—29. Mai 1933.)

GRIMME.

Mario Geronazzo, Emulgierte Öle und komplexe Fette, welche in der Gerberei Verwendung finden. IV. u. V. (III. vgl. C. 1930. II. 3228.) Mitteilung von Analysenergebnissen verschiedener Handelsprodd. Resultate in den Tabellen des Originals. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 320—25. Mai 1933. Mailand.)

Cesare Schiaparelli, Über die Verwendung von sulfonierten Ölen zur Fettung von Chromleder. Sammelbericht über das Wesen von Emulsionen, ihre Beständigkeit, Emulgatoren, Oberflächenspannung, Seifen, sulfonierte Öle u. ihre Herst., Fettlicker u. ihre Einw. auf Chromleder, Absorptionsvorgänge bei der Wrkg. von Fett auf Chromleder, Einfluß von Temp., Zeit u. Sulfonierungsgrad, Praxis der Lederfettung u. analyt. Kontrolle. Letztere hat sich zu erstrecken auf Geh. an W., Gesamtfett, organ. Unverseifbares, mineral. Unverseifbares, SO₃ anorgan. u. organ. gebunden, freie Mineralsäure, event. Alkalität, extrahierbares Fett, Emulgierungsvermögen u. Sulfonierungsgrad. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 124—208. Mai 1933. Turin.)

—, Die Grundsätze der Ledertrocknung besonders in bezug auf Vacheleder. Angaben über den Trocknungsvorgang, sowie über Faktoren, die bei der Trocknung zu beachten sind. (Cuir techn. 22 (26). 111. 15/4. 1933.)

MECKE.

G. Lubecki, Die Herstellung von Boxkalbleder. Allgemeine Angaben über den Fabrikationsgang von der Weiche bis zur Zurichtung. (Cuir techn. 22 (26). 78—82. 15/3. 1933.)

MECKE.

John Arthur Wilson, Catechuextrakt, ein wertvolles Gerbmaterial. Nach allgemeinen Ausführungen über vegetabil. Gerbung u. einer Darst. der früheren Unterss. des Vf. über die Stabilität pflanzlicher Gerbbrühen (C. 1933. I. 2903) werden neue Verss. über das starke Schwellvermögen u. die große Stabilität des Catechu erörtert. In einem Ansatz mit Brühen, deren Stärke allmählich von 0,5—6% zunahm, waren bis zur vollständigen Durchdringung der Blößen bei sulfit. Quebracho 17, bei Mimosa 18, bei einer Mischung gleicher Teile Kastanie u. Quebracho 21, bei gleichen Teilen Catechu u. Quebracho 23, bei Kastanie 37, bei gleichen Teilen Catechu u. Kastanie 50, bei sulfit. Catechu 57 u. bei Catechu über 57 Tage nötig. Der Durchgerbungsgrad in % betrug in der gleichen Reihenfolge: 28,42, 28,3, 32,84, 37,49, 38,72, 43,68, 47,01 u. 38,36. Auch wenn Catechu in steigenden Mengen einem Gemisch von Kastanie u. Quebracho zugesetzt wird, bewirkt er eine Verlangsamung der Durchdringung u. eine entsprechende Zunahme der Gerbstoffbindung. Die Verwendung von Catechu in Schlledergerbereien führt nach den Erfahrungen des Vf. zu einer Steigerung des Schwellvermögens u. der Ausnutzbarkeit der Brühen, zu einer Qualitätsverbesserung u. gleichzeitig zu einer Kostenersparnis. (Hide and Leather 85. Nr. 19. 17—20. Cuir techn. 22 (26). 156—57. 170—72. 13/5. 1933. Milwaukee, Wis.)

Angelo Castiglioni, Über die Ausnutzung von "Caesalpinia spinosa" (Mol.) Kuntze. Die Hülsen der genannten Pflanze dienen als Gerbstofflieferant, die Samen ähneln in ihrer Zus. sehr den Johannisbrotkernen von Ceratonia siliqua, bestehen in der Hauptsache aus Galaktan u. Mannan, u. lassen sich mit Vorteil auf Klebstoffe verarbeiten. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 314—19. Mai 1933. Turin.)

I. S. Krassnikowa, Löslichmachen der unlöslichen Bestandteile der Fichtenrindenbrühen. Die unl. Ausscheidungen der Fichtenrindenbrühen wurden bei 116—123° 2, 4 u. 8 Stdn. lang mit 8,5 bzw. 13,5% Natriumsulfit (auf Trockenrückstand bezogen) behandelt. Bei 2- u. 4-std. Sulfitierungsdauer unter Anwendung von 8,5% Sulfit wurde die höchste Gerbstoffausbeute u. Anteilzahl erhalten. (Ber. zentr. wiss. Forsch. Inst. Lederind. [russ.: Iswestija zentralnogo nautschno-issledowatelskogo Instituta koshewennoi Promyschlennosti 1932. Nr. 6/7. 30—31.)

A. M. Ssimskaja, Anwendung von antiseptischen Zusätzen zwecks Verhinderung der Gärung in Fichtenrindenbrühen. Fester u. fl. Fichtenrindenextrakt wurden in 20° Be starken Lsgg. mit geringen Zusätzen von Phenol, Phenol + Bisulfit u. Chlorkalk in Ggw. größerer Mengen Unterhefe der Gärung ausgesetzt. Auf Grund der Verss. wird empfohlen, den Extrakten für den Transport in Fässern 0,1°/₀ Phenol zuzusetzen. (Ber. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Lederind. [russ.: Iswestija zentralnogo nautschno-issledowatelskogo Instituta koshewennoi Promyschlennosti] 1932. Nr. 6/7. 33.) Keigueloukis.

J. N. Gerssen, Über ein automatisches Verfahren zur Bestimmung des Auswaschverlustes im Sohlleder. Vf. beschreibt einen App., bei dem zur Vermeidung eines zu großen Druckes im Extraktionsgefäß zwischen diesem u. dem Hauptreservoir noch ein kleinerer Behälter eingeschaltet ist. Ein auf den Abflußschlauch drückender Gewichtshebel steht über eine Zugrolle mit einem im Auffanggefäß befindlichen Schwimmer in Verb. Während der Extraktion wird die am Ende einer elektr. bewegten Zahnstange angebrachte Zugrolle langsam gehoben u. durch den mit dem Schwimmer verbundenen Gewichtshebel die Geschwindigkeit des Fl.-Abflusses genau reguliert. Vor Schluß der Extraktion tritt eine Alarmvorr. in Tätigkeit. (Collegium 1933. 285—87. Mai. Walwijk, Niederlande, Reichsversuchsanst. f. Leder- u. Schuhind.)

L. J. Weiland, Über die Möglichkeit des Ersatzes der maβanalytischen Methode der Eisenbestimmung in Eisengerbbrühen durch eine colorimetrische Methode. Während bei der Unters. von Eisenbrühen maßanalyt. (durch Titration mit KMnO₄) richtige Werte erhalten wurden, versagte die colorimetr. Fe-Best. (mit NH₄SCN) vermutlich deshalb, weil hierbei die Brühen zu stark verd. werden mußten u. Begleitstoffe störten. (Ber. zentr. wiss. Forsch.-Inst. Lederind. [russ.: Iswestija zentralnogo nautschnoiseledowatelskogo Instituta koshewennoi Promyschlennosti] 1932. Nr. 6/7. 34 bis 35.)

Andrea Ponte und Renato Allegrini, Über die Bestimmung von Eisen und Mangan in pflanzlichen Produkten. Best. von Fe: Das Material wird verascht, die Asche in verd. HCl in der Wärme gel., die Lsg. durch ein Filter gegeben u. das Ungelöste noch mehrmals mit sehr verd. HCl behandelt, schließlich mit sd. W. ausgewaschen. Vereinigte Filtrate mit wenig HNO3 oxydieren, nach Zusatz von gesätt. NH4Cl-Lsg. mit NH3 im Überschuß ausfällen u. 20 Min. lang kochen. Mehrere Stdn. absitzen lassen, Nd. auf kleinem Filter mit sd. verd. NH3 auswaschen, darauf durch Auftropfen von 20 ccm sd. 6% oig. H2SO4 vom Filter lösen u. Auswaschen auf 100 ccm. Colorimetr. Fe-Best. durch Vergleich mit einer Lsg. von 8,607 g krystallin. Eisenammoniakalaun auf $100 \text{ ccm } 6^0/_0\text{ig}$. (Vol.) H_2SO_4 (= $1^0/_0$ Fe¹¹¹). — B e s t. v o n Mn: Die Asche wird in mit Uhrglas bedecktem Becherglase mit konz. HNO₃ in der Wärme längere Zeit digeriert, zum Sieden erhitzt, nach dem Verdünnen mit W. u. unter Nachbehandlung des Unter Machbehandlung des Unter Mac gelösten mit verd. HNO3 abfiltriert, das Filtrat stark eingeengt, schließlich mit W. auf 100 ccm gebracht. Colorimetr. Mn-Best. mit stark verd. Mn-Lsg. (gel. als MnSO₄). Je 25 cem der Versuchs- u. Vergleichslag, werden nach Versetzen mit 5 cem konz. HNO3 auf kleiner Flamme eben zum Sieden erhitzt. Von der Flamme entfernen, versetzen mit $0.5\,\mathrm{g}$ PbO₂ u. aufkochen (3 Min. lang), abkühlen unter k. W., überführen in 100 ccm-Hahnzylinder, nachspülen auf 60 ccm, mischen. Nach 4—5 Stdn. haben sich die Lsgg. geklärt u. lassen sich colorimetr. vergleichen. — Im Original in Tabellen Aschenanalysen der wichtigsten Gerbhölzer. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 297-305. Mai 1933. Mailand.) GRIMME.

Giuseppe Antonio Bravo, Die Bestimmung von Eisen und Kupfer in Gerbextrakten. Krit. Besprechung der bekannt gegebenen Methoden. (Boll. uff. R. Staz. sperim. Ind. Pelli Materie concianti 11. 251—63. Mai 1933. Turin.)

GRIMME.

Edwin R. Theis, A. W. Goetz und R. G. Snyder, Leitfähigkeitstitrationen in basischen Chromsulfatlösungen. 35,3% bas., durch Red. von Na₂Cr₂O₂ mit SO₂-Gas hergestellte Cr-Brühen (17 g/l Cr₂O₃) wurden mit u. ohne Zusatz von ½—1 Mol. NaCl, Na₂SO₄ u. Na₂C₂O₄ bzw. 0,08—0,32 Mol. H₂SO₄ in 10-facher Verdünnung konduktometr. untersucht, u. zwar sofort nach Herst., sowie 1 Woche später. Die Ergebnisse werden an Hand von Diagrammen eingehend besprochen. Während bei Zusatz von NaCl zu der Cr-Lsg. die Leitfähigkeit rein additiv anstieg, war sie bei Ggw. der anderen Elektrolyte in jedem Fall geringer als die Summe der Einzelleitfähigkeiten. Es waren also Ionen von geringerer Leitfähigkeit entstanden. (J. Amer. Leather Chemists Ass. 28. 260—74. Mai 1933. Bethlehem, Pa., Lehigh Univ.)

Andrew Turnbull, Apparat zur Extraktion von Gerbstoffen für die Analyse. Beschreibung eines kupfernen Extraktors nach dem Soxhletprinzip für die Gerbstoffanalyse. (J. int. Soc. Leather Trades Chemists 17. 266—68. Mai 1933. Harpenden, Herts., Forestal Land, Timber and Railways Co.)

Seligsberger.

National Oil Products Co., Harrison, New Yersey, übert. von: Joseph V. Chapot, Hillside, und Ralph E. Porter, Newark, New Yersey, Fettgerbung. Zur Abkürzung des Gerbprozesses verwendet man eine Mischung aus Tran, sulf. Tran, Oxydationsmittel u. Oxydationsbeschleunigern, sowie Mineralöl u. HCHO. An Stelle von sulf. Tran kann man auch sulfon. Spermacetiöl verwenden. Als Oxydationsmittel verwendet man Na₂Cr₂O₇, K₂Cr₂O₇, Na₂O₂, Na-Perborat, NaNO₃ sowie HNO₃ u. dgl., als Oxydationsbeschleuniger Terpentinöl u. Mineralöl (Kerosenöl). Z. B. werden geäscherte, gepickelte u. in bekannter Weise entwässerte Felle mit einer Mischung aus: 2 Teilen Na₂Cr₂O₇, 1 Teil W., 6 Teilen HCHO, 25 Teilen Kerosenöl, 30 Teilen sulf. Tran u. 36 Teilen Tran 1¹/₂—2 Stdn. im Faß gewalkt. Dann worden die Felle in einer 24°/_oig. Na₂CO₃-Lsg. ca. 1 Stde. gewalkt u. in angewärmten Räumen zur Oxydation aufgehängt. Unter Temp.-Kontrolle können dann die fertig gegerbten Felle nach ca. 5 Stdn. dem Trockenraum entnommen werden. (A. P. 1 908 116 vom 7/3. 1932, ausg. 9/3. 1933.)

A. L. Eidlin, U. S. S. R., Herstellung von Lederpulver. Die Vermahlung der Lederabfälle erfolgt auf Walzen unter gleichzeitigem Zusatz von pflanzlichen oder tier. Wachsen oder Kohlenhydraten, wie Zucker, Dextrin u. Stärke. (Russ. P. 28096 vom 14/12. 1930, ausg. 31/10. 1932.)

I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung und Behandlung von Ledern und Pelzen, dad. gek., daß man Sulfosäuren der allgemeinen Formel R·X·R₁·SO₃H, worin X für O, S, O·CO·O, CO·O, NY, CO·NY, OCONY, YNCONY (Y = H, Alkyl oder Aryl); R für einen gesätt. oder ungesätt. aliphat. Rest mit mehr

XV. 2.

als 8 C-Atomen u. R_1 für einen aliphat. Rest stehen kann, wobei R u. R_1 beliebig substituiert sein können, allein oder in Mischung mit anderen Gerb- u. Fettungsmitteln verwendet. Z. B. wird eine in bekannter Weise vorbehandelte u. gebeizte Schafsblöße in einer Lsg. von 1 Teil H_2SO_4 , 8 Teilen NaCl u. 100 Teilen W. gepickelt. Im Pickel oder im frischen Bad wird mit dem Einwirkungsprod. von Tranfettsäurechlorid auf Oxyāthansulfonsāure ausgegerbt, getrocknet u. zugerichtet. — Cr-gares Leder wird mit $1^0/_0$ eines substantiven Farbstoffes gefärbt u. gleichzeitig oder nachträglich mit $3^0/_0$ β -Kresoxyl- α -oleyloxypropansulfosäure behandelt, wobei eine Fettung u. Nachgerbung des Leders eintritt. — Cr-gares Rindleder wird mit einer Emulsion, bestehend aus: 100 Teilen W., 1 Teil Klauenöl u. 2 Teilen einer Sulfonsäure, die man erhält, wenn man Phosgen auf Dodecylalkohol einwirken läßt u. den entstandenen Chlorkohlensäure-dodecylester mit Oxyāthansulfonsäure umsetzt, gefettet. (F. P. 743 517 vom 3/10. 1932, ausg. 1/4. 1933. D. Prior. 3/10. 1931.)

Charles George Shaw, Huntsville, Kanada, Verfahren zum Zurichten von Leder, 1. dad. gek., daß das Leder einer Pressung unter einem hohen Druck von 125 bis 1850 kg/qem mittels einer, sich dem Widerstand des Leders anpassenden nachgiebigen Oberfläche unterzogen wird, derart, daß vorwiegend die Teile des Leders gepreßt werden, die eine lose Faserung haben. — 2. dad. gek., daß das Leder zwischen zwei Stempeln unter Zuhilfenahme eines Kissens gepreßt wird, wobei einer der Stempel einen an sich bekannten kugeligen Sitz aufweist, jedoch derart, daß der Krümmungsmittelpunkt dieses kugeligen Sitzes ungefähr in die Mitte der Kissenoberfläche zu liegen kommt. (D. R. P. 578 422 Kl. 28 b vom 13/3. 1929, ausg. 14/6. 1933.)

Otto Gamper, Graz, Verfahren zum Wasserdichtmachen von Leder, insbesondere von Schuh- und Kofferleder. Man bringt zwischen dem äußeren Oberleder u. dem inneren Futterleder oder -stoff, bzw. zwischen der inneren Brandsohle u. der äußeren Laufsohle eines Schuhes bzw. zwischen den der Lederkofferherst. dienenden Lederplatten u. deren Futterstoffen eine w. Bitumenemulsion, welche nach dem Verdunsten des W. ein zähes u. wasserundurchlässiges Bindemittel zwischen den Leder- u. Futterteilen ergibt. (Ce. P. 132 930 vom 9/1. 1932, ausg. 25/4. 1933.)

I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Verfahren zum Fürben von Leder, dad. gek., daß man Ammoniumsalze substantiver Azofarbstoffe, die man durch Fällen der Farbstoffe mit Säuren u. Umsetzen der Farbstoffpaste mit überschüssigem Ammoniak erhält, unter Zusatz von Harnstoff verwendet. (F. P. 734 932 vom 9/4. 1932, ausg. 31/10. 1932. D. Prior. 18/4. 1931.)

S. S. Wojutzki und Zzentralny nautschnoissledowatelny institut koshewennoi promyschlennosti, U. S. S. R., Gewinnung von Gerbstoffen. Die wss. Gerbstoffextrakte werden mit Kalkmilch behandelt, der abgeschiedene Nd. mit W. angerührt u. CO₂ eingeleitet. Bei dem Rückstand werden die Gerbstoffe in üblicher Weise durch Zusatz von H₂SO₄ isoliert. (Russ. P. 26 768 vom 30/6. 1931, ausg. 30/6. 1932.)

Gesammelte Ablandlungen des Kaiser Wilhelm-Instituts für Lederforschung in Dresden. Bd. 4. 1930—1932. Berlin u. Wien: J. Springer 1933. (7, 520 S.) 4°. Lw. nn M. 46.—

XXII. Leim. Gelatine. Klebmittel usw.

Jerome Alexander, Bestimmung von Dextrin in Gegenwart von Leim. Das Gemisch von Dextrin u. Leim wird mehrere Stunden bei etwa 60° mit 5°/0 ig. HCl hydrolysiert u. nach Neutralisation die Dextrose nach Benedict oder Fehling quantitativ bestimmt. (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5. 200. 15/5. 1933. New York.) ECKSTEIN.

Thomas R. Shelton und Charles A. Doyle, San Francisco, V. St. A., Herstellung von Leim. Man vermischt Holzöl, das erhitzt worden ist, mit Casein, Na₂B₄O₇, CH₂O, H₂O u. tier. Leim. — Z. B. erhitzt man 2 Gallonen Holzöl auf 550° F, läßt das Öl abkühlen u. vermischt es mit 10 Pfd. Casein, 8¹/₄ Pfd. Na₂B₄O₇ u. 1 Unze Paraformaldehyd, worauf man unter dauerndem Rühren soviel W. zusetzt, daß man eine dicke Paste erhält, die man mehrere Stdn. stehen läßt. Die Paste verrührt man mit tier. Leim, den man durch Auflösen von 23 Pfd. Hautleim u. 13 Pfd. Knochenleim in 5 Gallonen h. W. erhalten hat. Der so gewonnene Leim ist besonders für Glasscheiben geeignet u. kann bei trocknem u. feuchtem Wetter verwendet werden. (A. P. 1867 234 vom 18/7. 1928, ausg. 12/7. 1932.)

Tadeusz Rychłowski, Polen, Raupenleim, bestehend aus einem Gemisch von 100 Teilen S, 250 Teilen Kolophonium, 200 Teilen Schweinefett, 450 Teilen Rieinusöl, 15 Teilen Bienenwachs u. 50 Teilen Schmierseife. Der Leim ist für die Wintermonate geeignet. (Poln. P. 15 866 vom 20/1. 1931, ausg. 17/5. 1932.)

Schönfeld.

Fritz Vortisch, Deutschland, Leimstreckungsmittel, bestehend aus einem Gemisch von 85°/_o Gips, 15°/_o Holzmehl u. 8°/_o Sienaerde oder Ocker. Das Mittel soll wie alle ähnlichen Mittel das Durchschlagen des Leims durch die Furniere verhindern. (F. P. 732 560 vom 2/3. 1932, ausg. 22/9. 1932.)

William Fowler Pettie, Alton, England, Herstellung von Schallplatten. Man formt aus Gelatine, Leim, Gummen oder Zuckerarten unter Zusatz eines Härtungsmittols, wie Alaun, K₂Cr₂O₇, Säuren usw. eine Platte, in die man die Tonschrift einpreßt, solange die Platte noch plast. ist, u. läßt dann die Platte härten. Man kann auch die Platte mit einer Schicht aus Celluloscderivv. überziehen u. pressen, solange der Überzug noch plast. ist. (A. P. 1862 969 vom 11/2. 1929, ausg. 14/6. 1932. E. Prior. 15/2. 1928.)

Valdemar Simonsen, Kopenhagen, Dichtungsmittel für Packungen an Ölgehäusen, Krummzapfengehäusen o. dgl., sowie für Rohrleitungen u. Flanschen, bestehend aus einer zusammengekochten Mischung von Fett, Alkalihydroxyd, Bleimennige, feuerfestem Ton oder "Moler", gegebenenfalls Diatomeenerde, Leinöl u. "Carbolin". — Es kann noch Asbest zugesetzt werden. (Dän. P. 43 579 vom 23/4. 1930, ausg. 5/1. 1931.)

Charles Angot, Bezons, Ölfeste Dichtungen aus Kautschuk, enthaltend 40—50% Kautschuk, 20—40% Füllstoff (Ruß), 10—20% Fasern (Baumwolle), 2—5% Leim (Gelatine), 1—2% Glycerin, 0,5—1% Beschleuniger (Diphenylguanidin) u. 5—12% S (bezogen auf Kautschuk). (A. P. 1907 231 vom 6/6. 1931, ausg. 2/5. 1933. D. Prior. 14/6. 1930.)

Mathilde Kovesdy, Ixelles-Brüssel und Jules Ceysens, Löwen, Belgien, Schlauchdichtungsmittel, bestehend aus tier. Leim, Glucose, Glycerin u. Nitrobenzol oder entsprechenden Stoffen, gek. durch einen Zusatz von Glaswolle, die auch bei Formveränderungen des undichten Schlauches das entstandene Loch verschließt. (Holl. P. 25 733 vom 27/12. 1928, ausg. 15/8. 1932. Belg. Prior. 27/12. 1927.) SARRE. John William Wade, Swansea, England, Schlauchdichtungsmittel, bestehend aus

John William Wade, Swansea, England, Schlauchdichtungsmittel, bestehend aus einer Leg. von reinem Kautschuk, der eine fein zerkleinerte Kautschukmischung mit wenig Füllstoff, eine solche mit viel Füllstoff u. W. zugesetzt ist. — Z. B. besteht das Mittel aus 4 Unzen rohem Parakautschuk, 2 Unzen Schlauch-Kautschukmischung, 4 Unzen Kautschukmischung von der Lauffläche des Mantels, 4 Unzen Solventnaphtha, 10 Unzen W. u. ½ Unze Amylacetat als Geruchskorrigens. Das Mittel soll auch in durch Fahren erhitzten Reifen keine Gase entwickeln. (E. P. 376 844 vom 21/4. 1931, ausg. 11/8. 1932.)

XXIV. Photographie.

J. N. Gorochowski, Oberstächenspannung der Gelatine und "Depressions"-Erscheinung auf photographischen Schichten. Vf. untersucht eine Art von hellen Flecken auf photograph. Schichten, die durch das gleichzeitige Auftreten einer Vertiefung an der betreffenden Stelle der Schicht gekennzeichnet sind. Es handelt sieh um eine Abwanderung der Gelatine von den betreffenden Stellen im Moment der Erstarrung, hervorgerufen durch Spuren von Fett. Vf. mißt die Oberstächenspannung verschiedener Gelatinelsgg. gegen Luft u. gegen Fett (Lebertran) u. prüft verschiedene capillarakt. Substanzen auf ihre Fähigkeit, die Depressionserscheinung aufzuheben. Vf. findet, daß das aus Sulfonaphthensäuren bestehende Mittel "Kontakt", das im allgemeinen in der Seifenindustrie als Fettspalter dient, sehr wirksam ist u. das "Alborit" weit übertrifft. Auf die photograph. Eigg. hat es keine Wrkg. Neben "Kontakt" wirkt besonders Na-Oleat erniedrigend auf die Oberstächenspannung der Gelatine. (Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] 5, 770—86, 1932. Leningrad, Staatl. opt. Inst., Photograph. Abt.) Röll.

Ferdinand Leiber, Die photographischen Umkehrverfahren. (Vgl. C. 1933. I. 720.) Krit. Zusammenfassung der verschiedenen Umkehrverff. (Photogr. Korresp. 69. Nr. 5. Suppl. 11—14. Mai 1933. Berlin-Friedrichshagen.)

H. Cuisinier, Notiz über Tonungen mit Selen. Angabe von Rezepten zur Selentonung von Bromid- u. Chlorobromidpapieren. (Rev. franç. Photogr. 14. 152—54. 16/5. 1933.)

Printed in Germany

W. M. Hinman, Blau kopierendes Papier. (Vgl. C. 1933. I. 3665.) Die bei Belichtung, Entw. u. Nachbehandlung von Blaupauspapier vorkommenden ehem. Vorgänge werden beschrieben. (Chemical Bull. 20. 62—64. März 1933.) FRIESER.

Fritz Hagelstein, Makro- und Mikrokleinbildphotographie als Hilfswissenschaft des neuzeitlichen Laboratoriums. (Vgl. C. 1933. I. 2502.) Vf. untersucht die Einw. von Entwicklern verschiedener Zus. u. Wirkungsweise auf die Struktur der Negative durch mkr. Prüfung bei ca. 250-facher Vergrößerung. Es wird die günstige Einw. hoher Na₂SO₃-Konzz. im Entwickler sowie der geteilten Entw. nach den Angaben des Vfs. festgestellt. Die Verwertung der gewonnenen Erkenntnisse gestattet eine weitgehende Verwendung des Kleinbildformates an Stelle der bisher üblichen großen Formate für Mikrophotographie u. klin. Aufnahmen. (Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 74. 115—20. 189—94. 23/2. 1933. Hamburg, Apotheke d. Allgem. Krankenhauses St. Georg.)

Clifton Tuttle, Die Beziehung zwischen der Dichte in gestreutem und gerichtetem Licht. Vf. gibt eine Übersicht über die bisherigen Arbeiten zur Feststellung der Beziehung zwischen D. in gerichtetem bzw. in zerstreutem Licht. Es werden 2 neue Apparaturen beschrieben, die eine Messung der D. von Negativen einserseits in vollständig gestreutem Licht, andererseits in annähernd parallelem Licht, wie es der Kinoprojektion entspricht, gestatten. Aus einer Reihe von Messungen ergibt sich eine exponentiale Beziehung zwischen den beiden Werten, die von der Entw.-Zeit u. dem Gamma kaum beeinflußt wird. (J. Soc. Motion Picture Engr. 20. 228—35. März 1933. Rochester, Kodak Res. Lab.)

I. G. Farbenindustrie Akt. Ges., Frankfurt a. M., Röntgenphotographie mit Verstärkungsfolien, dad. gek., daß durch geeignete Vorbestrahlung erregte Folien verwendet werden. — Die Folien werden vorübergehend oder dauernd mit einer die Luminescenz anregenden Schicht verbunden. In die Schicht sind die luminescenzerregenden Stoffe in gleichmäßiger Verteilung einverleibt. (D. R. P. 577 015 Kl. 57b vom 8/7. 1931, ausg. 22/5. 1933.)

GROTE.

Kodak Pathé. Frankreich, Seine, Schutzpapier für photographisches Material.

Kodak Pathé. Frankreich, Seine, Schutzpapier für photographisches Material. Das Papier bzw. der Spulenkern von Rollfilmen wird mit Mitteln imprägniert, welche H_2O_2 zersetzen, wie PbO, Co_2O_3 , MnO_2 , $KMnO_4$ u. ä. Hierdurch soll eine Schleierbldg. in der lichtempfindlichen Schicht bei Berührung dieser mit dem Papier verhindert werden. (F. P. 744 388 vom 20/10. 1932, ausg. 19/4. 1933. A. Prior. 20/10. 1931.) GRO.

Heinrich Gossler, Deutschland, Schleierfreie Blauschwarzentwicklung. Dem Entwickler werden Imidazole, z. B. Nitrobenzimidazol, von 0,05 bis 0,35 g zugesetzt, oder es wird über der lichtempfindlichen Schicht eine mineralsaure Schutzschicht aufgebracht, die Imidazole enthält. An Stelle der Imidazole können auch Triazole oder Tetrazole verwendet werden. Oder es werden der Emulsion, dem Entwickler oder der Schutzschicht Thiosemicarbazone, gegebenenfalls zusammen mit Imidazolen oder Triazolen, zugesetzt. (F. P. 744 489 vom 24/10. 1932, ausg. 20/4. 1933. D. Priorr. 27/10. 1931, 18/1., 9/6. 1932.)

GROTE.

S. O. S. Processing Co. Inc., Amerika, Hürten von Kinofilmen. Der Film wird nach dem Entwickeln naß durch eine Härtungslsg., bestehend aus CH₂O, Glycerin u. Tannin, gezogen u. dann getrocknet. Die Behandlung findet kontinuierlich in einer besonders beschriebenen Einrichtung statt. (F. P. 744 313 vom 19/10. 1932, ausg. 18/4. 1933. A. Prior. 31/10. 1931.)

Wissenschaftliche Anwendungen der Photographie. Tl. 2. Wien: Springer 1933. gr. 8°.

= Handbuch d. wissenschaftl. u. angewandten Photographie. Bd. 6, Tl. 2. 2. Mikrophotographie. Von Tibor Péterfi. (IX, 432 S.) M. 48.60; Lw. M. 51.60.

Schluß der Redaktion: den 14. Juli 1933.